

(19) 世界知的所有権機関  
国際事務局(43) 国際公開日  
2002 年 12 月 27 日 (27.12.2002)

PCT

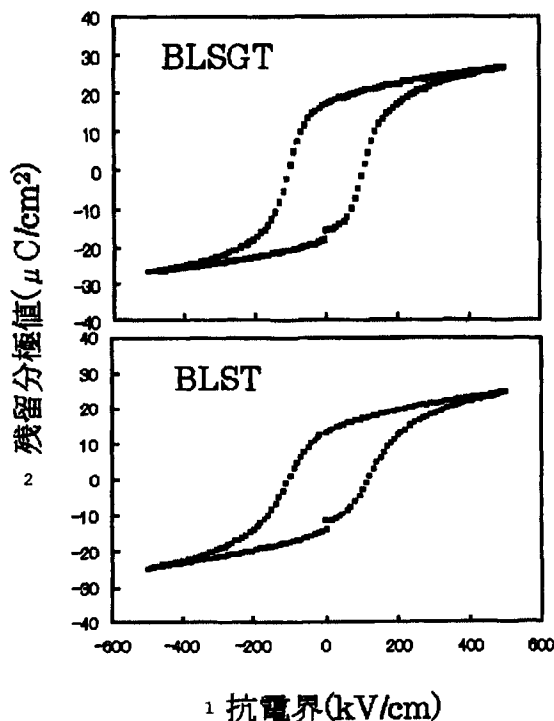
(10) 国際公開番号  
WO 02/102712 A1

- (51) 国際特許分類: C01B 33/00, 特願2002-86139 2002 年 3 月 26 日 (26.03.2002) JP  
H01L 27/10, H01B 3/12, 19/00
- (21) 国際出願番号: PCT/JP02/05902
- (22) 国際出願日: 2002 年 6 月 13 日 (13.06.2002)
- (25) 国際出願の言語: 日本語
- (26) 国際公開の言語: 日本語
- (30) 優先権データ:  
特願2001-178840 2001 年 6 月 13 日 (13.06.2001) JP  
特願2001-193048 2001 年 6 月 26 日 (26.06.2001) JP
- (71) 出願人: セイコーエプソン株式会社 (SEIKO EPSON CORPORATION) [JP/JP]; 〒163-0811 東京都 新宿区 西新宿 2 丁目 4 番 1 号 Tokyo (JP).
- (72) 発明者: 名取 栄治 (NATORI, Eiji); 〒392-8502 長野県 諏訪市 大和 3 丁目 3 番 5 号 セイコーエプソン株式会社内 Nagano (JP). 木島 健 (KIJIMA, Takeshi); 〒392-8502 長野県 諏訪市 大和 3 丁目 3 番 5 号 セイコーエプソン株式会社内 Nagano (JP). 古山 晃一 (FURUYAMA, Koichi); 〒355-0036 埼玉県 東松山市 下野本 1414 株式会社豊島製作所内 Saitama (JP). 田崎 雄三 (TASAKI, Yuzo); 〒355-0036 埼玉県 東松山市 下野本 1414 株式会社豊島製作所内 Saitama (JP).

[続葉有]

(54) Title: CERAMIC AND METHOD FOR PREPARATION THEREOF, AND DIELECTRIC CAPACITOR, SEMICONDUCTOR AND ELEMENT

(54) 発明の名称: セラミックス及びその製造方法、ならびに誘電体キャパシタ、半導体装置及び素子



1...COERCIVE ELECTRIC FIELD (kV/cm)  
2...RESIDUAL POLARIZATION (μC/cm<sup>2</sup>)

(57) Abstract: A method for preparing a ceramic which comprises forming a film in which a composite oxide material having an oxygen octahedral structure and a paraelectric material having a catalytic action towards the composite oxide material are mixedly present, and then subjecting the film to a heat treatment, wherein the paraelectric material comprises a layered catalytic substance containing Si as a constituent element or containing Si and Ge as constituent elements, and the heat treatment comprises firing and post-annealing, wherein at least the post-annealing is preferably carried out in a pressurized atmosphere containing at least one of oxygen and ozone; and a ceramic which comprises a composite oxide having an oxygen octahedral structure and containing Si and Ge in the oxygen octahedral structure.

[続葉有]



(74) 代理人: 井上 一, 外(INOUE,Hajime et al.); 〒167-0051 東京都 杉並区 荻窪 5 丁目 2 6 番 1 3 号 荻窪 T Mビル 2 階 Tokyo (JP). 添付公開書類: 国際調査報告書

(81) 指定国 (国内): CN, JP, KR.

(84) 指定国 (広域): ヨーロッパ特許 (AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE, TR).

2 文字コード及び他の略語については、定期発行される各 PCT ガゼットの巻頭に掲載されている「コードと略語のガイダンスノート」を参照。

---

(57) 要約:






セラミックスの製造方法は、酸素八面体構造を有する複合酸化物材料と、該複合酸化物材料に対して触媒作用を有する常誘電体材料とが混在した膜を形成し、その後該膜を熱処理することを含み、前記常誘電体材料は、構成元素中に Si を含む層状触媒物質、または構成元素中に Si 及び Ge を含む層状触媒物質からなる。前記熱処理は焼成及びポストアニールを含み、少なくとも該ポストアニールは、加圧された、酸素及びオゾンの少なくとも一方を含む雰囲気中で行われることが望ましい。セラミックスは、酸素八面体構造を有する複合酸化物であって、該酸素八面体構造中に Si 及び Ge を含む。

**CERAMIC AND METHOD FOR PREPARATION THEREOF, AND DIELECTRIC CAPACITOR, SEMICONDUCTOR AND ELEMENT****Publication number:** WO02102712**Publication date:** 2002-12-27**Inventor:** NATORI EIJI; KIJIMA TAKESHI; FURUYAMA KOICHI;  
TASAKI YUZO**Applicant:** SEIKO EPSON CORP (JP)**Classification:**

**- International:** C04B35/42; C04B35/45; C04B35/457; C04B35/465;  
C04B35/472; C04B35/475; C04B35/491; C04B35/493;  
C04B35/495; C04B35/497; C04B35/624; C23C14/08;  
C23C16/40; C23C18/12; H01L21/316; H01L21/8246;  
H01L21/314; C04B35/01; C04B35/462; C04B35/49;  
C04B35/495; C04B35/622; C23C14/08; C23C16/40;  
C23C18/00; H01L21/02; H01L21/70; (IPC1-7):  
C01B33/00; H01B3/12; H01B19/00; H01L27/10






**- European:** C04B35/457; C04B35/42; C04B35/45L; C04B35/465;  
C04B35/472; C04B35/475; C04B35/491; C04B35/493;  
C04B35/495; C04B35/497; C04B35/624; C23C14/08;  
C23C16/40; C23C16/40P; C23C18/12; H01L21/316D;  
H01L21/8246F6

**Application number:** WO2002JP05902 20020613**Priority number(s):** JP20010178840 20010613; JP20010193048 20010626;  
JP20020086139 20020326**Also published as:**

 EP1411031 (A1)  
 EP1411028 (A1)  
 WO02102709 (A1)  
 US7008669 (B2)  
 US2006120940 (A1)

more &gt;&gt;

**Cited documents:**

 JP2000239061  
 JP3040962  
 EP0270099  
 JP1102805  
 JP6191941

more &gt;&gt;

**Report a data error here****Abstract of WO02102712**

A method for preparing a ceramic which comprises forming a film in which a composite oxide material having an oxygen octahedral structure and a paraelectric material having a catalytic action towards the composite oxide material are mixedly present, and then subjecting the film to a heat treatment, wherein the paraelectric material comprises a layered catalytic substance containing Si as a constituent element or containing Si and Ge as constituent elements, and the heat treatment comprises firing and post-annealing, wherein at least the post-annealing is preferably carried out in a pressurized atmosphere containing at least one of oxygen and ozone; and a ceramic which comprises a composite oxide having an oxygen octahedral structure and containing Si and Ge in the oxygen octahedral structure.

Data supplied from the esp@cenet database - Worldwide

(19) 日本国特許庁(JP)

## 再公表特許(A1)

(11) 国際公開番号

W02002/102712

発行日 平成16年9月30日(2004.9.30)

(43) 国際公開日 平成14年12月27日(2002.12.27)

(51) Int. Cl.<sup>7</sup>

C01B 33/00  
C01B 13/32  
C23C 14/08  
C23C 16/40  
H01B 3/12

F1

C01B 33/00  
C01B 13/32  
C23C 14/08  
C23C 16/40  
H01B 3/12 307

K

審査請求 未請求 予備審査請求 未請求 (全54頁) 最終頁に続く

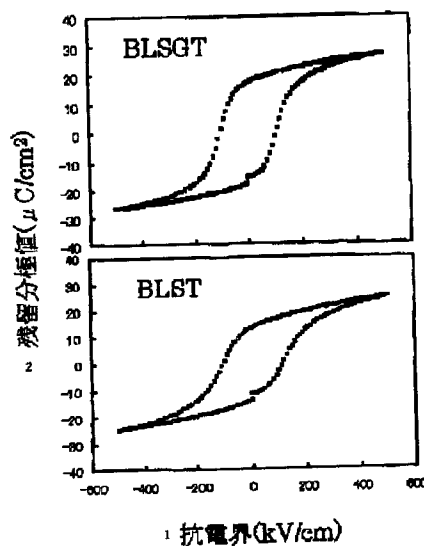
出願番号	特願2003-505265 (P2003-505265)	(71) 出願人	000002369
(21) 国際出願番号	PCT/JP2002/005902		セイコーエプソン株式会社
(22) 国際出願日	平成14年6月13日(2002.6.13)		東京都新宿区西新宿2丁目4番1号
(31) 優先権主張番号	特願2001-178840 (P2001-178840)	(74) 代理人	100090479
(32) 優先日	平成13年6月13日(2001.6.13)		弁理士 井上 一
(33) 優先権主張国	日本国(JP)	(74) 代理人	100090387
(31) 優先権主張番号	特願2001-193048 (P2001-193048)		弁理士 布施 行夫
(32) 優先日	平成13年6月26日(2001.6.26)	(74) 代理人	100090398
(33) 優先権主張国	日本国(JP)		弁理士 大淵 美千栄
(31) 優先権主張番号	特願2002-86139 (P2002-86139)	(72) 発明者	名取 栄治
(32) 優先日	平成14年3月26日(2002.3.26)		長野県諏訪市大和3丁目3番5号 セイコーエプソン株式会社内
(33) 優先権主張国	日本国(JP)	(72) 発明者	木島 健
(81) 指定国	EP(AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE, TR), CN, JP, KR		長野県諏訪市大和3丁目3番5号 セイコーエプソン株式会社内

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 セラミックス及びその製造方法、ならびに誘電体キャパシタ、半導体装置及び素子

## (57) 【要約】

セラミックスの製造方法は、酸素八面体構造を有する複合酸化物材料と、該複合酸化物材料に対して触媒作用を有する常誘電体材料とが混在した膜を形成し、その後該膜を熱処理することを含み、前記常誘電体材料は、構成元素中にSiを含む層状触媒物質、または構成元素中にSi及びGeを含む層状触媒物質からなる。前記熱処理は焼成及びポストアニールを含み、少なくとも該ポストアニールは、加圧された、酸素及びオゾンの少なくとも一方を含む雰囲気中で行われることが望ましい。セラミックスは、酸素八面体構造を有する複合酸化物であって、該酸素八面体構造中にSi及びGeを含む。



1...COERCIVE ELECTRIC FIELD (kV/cm)  
2...RESIDUAL POLARIZATION ( $\mu\text{C}/\text{cm}^2$ )

## 【特許請求の範囲】

## 【請求項 1】

酸素八面体構造を有する複合酸化物であって、該酸素八面体構造中に Si 及び Ge を含む、セラミックス。

## 【請求項 2】

酸素八面体構造を有する複合酸化物であって、該酸素八面体構造中に Si 及び Sn を含む、セラミックス。

## 【請求項 3】

酸素八面体構造を有する複合酸化物であって、該酸素八面体構造中に Si、Ge 及び Sn を含む、セラミックス。

10

## 【請求項 4】

請求項 1 において、  
前記 Si に対する前記 Ge の割合は、モル比で  $0 < \text{Ge} / \text{Si} \leq 10$  である、セラミックス。

## 【請求項 5】

請求項 1 において、  
前記 Si に対する前記 Ge の割合は、モル比で  $0 < \text{Ge} / \text{Si} \leq 1$  である、セラミックス。

## 【請求項 6】

請求項 2 において、  
前記 Si に対する前記 Sn の割合は、モル比で  $0 < \text{Sn} / \text{Si} < 9$  である、セラミックス。

20

## 【請求項 7】

請求項 3 において、  
前記 Si に対する前記 Sn の割合は、モル比で  $1 < (\text{Ge} + \text{Sn}) / \text{Si} \leq 10$  かつ  $\text{Ge} / \text{Sn} \leq 1.2$  である、セラミックス。

## 【請求項 8】

請求項 1 において、  
前記 Si 及び Ge は、それぞれ 6 配位である、セラミックス。

30

## 【請求項 9】

請求項 1 において、  
前記酸素八面体構造を有する複合酸化物は、ペロブスカイト、ビスマス層状構造酸化物、超伝導酸化物及びタングステンプロズ構造酸化物から選択される少なくとも 1 種からなる、セラミックス。

## 【請求項 10】

酸素八面体構造を有する複合酸化物に、Si 及び Ge を含む常誘電体が固溶された、セラミックス。

## 【請求項 11】

請求項 10 において、  
前記酸素八面体構造を有する複合酸化物は、ペロブスカイト、ビスマス層状構造酸化物、超伝導酸化物及びタングステンプロズ構造酸化物から選択される少なくとも 1 種からなり、  
前記常誘電体は、構成元素中に Si 及び Ge を含む層状触媒物質からなる、セラミックス。

40

## 【請求項 12】

請求項 11 において、  
前記層状触媒物質は、酸素四面体構造を有する、セラミックス。

## 【請求項 13】

酸素八面体構造を有する複合酸化物であって、該酸素八面体構造中に Si、あるいは、Si 及び Ge を含む強誘電体層と、構成元素中に Si、あるいは、Si 及び Ge を含む、酸

50

素四面体構造を有する常誘電体層と、を含み、  
前記常誘電体層及び前記常誘電体層の少なくとも一方は、膜厚方向に延びる柱状構造を有する、セラミックス。

【請求項 14】

請求項 13 において、  
前記柱状構造を有する層は、径が 1 nm ～ 50 nm の範囲である、セラミックス。

【請求項 15】

酸素八面体構造を有する複合酸化物材料と、該複合酸化物材料に対して触媒作用を有する常誘電体材料とが混在した膜を形成し、その後該膜を熱処理することを含み、  
前記常誘電体材料は、構成元素中に Si を含む層状触媒物質、または構成元素中に Si 及び Ge を含む層状触媒物質からなる、セラミックスの製造方法。 10

【請求項 16】

請求項 15 において、  
前記構成元素中に Si を含む層状触媒物質、または前記構成元素中に Si 及び Ge を含む層状触媒物質が、積層界面に分布を持って存在するように成膜した後にこれを結晶化する工程を含むセラミックス膜の製造方法。

【請求項 17】

請求項 15 において、  
前記熱処理は焼成及びポストアニールを含み、少なくとも該ポストアニールは、加圧された、酸素及びオゾンの少なくとも一方を含む雰囲気中で行われる、セラミックスの製造方法。 20

【請求項 18】

請求項 17 において、  
前記ポストアニールは、2 気圧以上で行われる、セラミックスの製造方法。

【請求項 19】

請求項 17 において、  
前記ポストアニールは、前記複合酸化物材料及び前記常誘電体材料が混在した前記膜上に電極を形成した後に行われる、セラミックスの製造方法。

【請求項 20】

請求項 15 ～ 19 のいずれかにおいて、  
前記複合酸化物材料と前記常誘電体材料の混合比率（複合酸化物材料／常誘電体材料）は、モル比で 1 以上である、セラミックスの製造方法。 30

【請求項 21】

請求項 15 ～ 19 のいずれかにおいて、  
前記複合酸化物材料と前記常誘電体材料の混合比率（複合酸化物材料／常誘電体材料）は、モル比で 1 未満である、セラミックスの製造方法。

【請求項 22】

請求項 15 ～ 19 のいずれかにおいて、  
前記常誘電体材料は、酸素四面体構造を有する、セラミックスの製造方法。 40

【請求項 23】

請求項 15 ～ 19 のいずれかにおいて、  
前記常誘電体材料は、前記複合酸化物材料の結晶化温度を低減する作用を有する、セラミックスの製造方法。

【請求項 24】

請求項 15 ～ 19 のいずれかにおいて、  
前記常誘電体材料は、配位数 4 の Si、或いは、配位数 4 の Si 及び Ge を含む、セラミックスの製造方法。

【請求項 25】

請求項 15 ～ 19 のいずれかにおいて、  
前記複合酸化物材料及び前記常誘電体材料の少なくとも一方は、ゾルゲル原料を用いる、 50

セラミックスの製造方法。

【請求項 26】

請求項 15～19 のいずれかにおいて、

前記複合酸化物材料及び前記常誘電体材料の少なくとも一方は、錯体重合法を用いて形成される、セラミックスの製造方法。

【請求項 27】

第 1 と、第 2 の原料液とを含むセラミックスの原料液を結晶化することにより、セラミックス膜を形成する工程を含み、

第 1 と第 2 の原料液とは、種類が異なる関係にあり、

第 1 の原料液は、 $\text{SiO}_2$ 、或いは  $\text{SiO}_2$  と  $\text{GeO}_2$  の混合からなる酸素四面体構造を 10

、結晶中に含む層状化合物を生成するための原料液であり、

第 2 の原料液は、ペロブスカイト材料、 $\text{Bi}$  層状構造材料、超伝導酸化物材料及びタンングステンブロンズ材料のうち、少なくとも 1 つからなる、酸素八面体構造を有する複合酸化物材料を生成するための原料液であり、

第 1 の原料液が含む溶媒と第 2 の原料液が含む溶媒とを混合溶液とした後、前記混合溶液に起因するミストを基体上に散布形成する、セラミックス膜の製造方法。

【請求項 28】

請求項 27 において、

前記第 1 の原料液が含む溶媒からなるミスト、及び、前記第 2 の原料液が含む溶媒からなるミストを別々に基体上に散布すると同時に、基体上にて混合する、セラミックス膜の製造方法。 20

【請求項 29】

請求項 27 において、

第 1 の原料液が含む溶媒と第 2 の原料液が含む溶媒とは、極性の異なる関係にあり、第 1 の原料液に起因するミストを基体上に散在するように形成した後、この基体上に第 2 の原料液の膜を形成することにより、セラミックス膜の平面方向において、第 1 の原料液からなる第 1 の結晶が断続して形成される、セラミックス膜の製造方法。

【請求項 30】

請求項 27～29 のいずれかにおいて、

第 2 の原料液からなる第 2 の結晶が第 1 の結晶相互間に介在するように形成される、セラミックス膜の製造方法。 30

【請求項 31】

請求項 27～29 のいずれかにおいて、

前記第 1 の原料液に起因するミストが散在する基体上に、前記第 2 の原料液の膜がミスト化された状態で形成される、セラミックス膜の製造方法。

【請求項 32】

請求項 27～29 のいずれかにおいて、

前記第 1 の原料液に起因するミストが散在する基体上に、前記第 2 の原料液の膜がスピニングコート法によって形成される、セラミックス膜の製造方法。 40

【請求項 33】

請求項 15～19 のいずれかにおいて、

前記複合酸化物材料及び前記常誘電体材料が混在する前記膜は、固相法、塗布法、LSM CVD法、MOCVD法及びスパッタ法のいずれかの方法で形成される、セラミックスの製造方法。

【請求項 34】

請求項 15～19 のいずれかにおいて、

前記複合酸化物材料及び前記常誘電体材料の少なくとも一方は、超臨界流体を用いて基板に供給される、セラミックスの製造方法。

【請求項 35】

請求項 15～19 のいずれかにおいて、

前記酸素八面体構造を有する複合酸化物材料は、ペロブスカイト材料、ビスマス層状構造酸化物、超伝導酸化物及びタングステンブロンズ構造酸化物から選択される少なくとも1種からなり、

前記常誘電体材料は、構成元素中にSiを含む層状触媒材料、あるいは、Si及びGeを含む層状触媒化合物からなる、セラミックスの製造方法。

#### 【請求項36】

請求項15～19のいずれかにおいて、

前記酸素八面体構造を有する複合酸化物材料は、

$ABO_3$  あるいは  $(Bi_2O_2)^{2+} (A_{m-1}B_mO_{3m+1})^{2-}$  (式中、AはLi、Na、K、Rb、Pb、Ca、Sr、Ba、Bi、La、Hfからなる群から選択される少なくとも1種、BはRu、Fe、Ti、Zr、Nb、Ta、V、W及びMoからなる群から選択される少なくとも1種、mは5以下の自然数である。)、で表されるペロブスカイト及びビスマス層状構造酸化物、

$La_nBa_2Cu_3O_7$ 、 $Trm_2Ba_2Ca_{n-1}Cu_nO_{2n+4}$  又は  $TrmBa_2Ca_{n-1}Cu_nO_{2n+3}$  (式中、 $La_n$ はY、La、Ce、Pr、Nd、Pm、Sm、Eu、Gd、Tb、Dy、Ho、Er、Tm、Yb及びLuからなる群から選択される少なくとも1種、 $Trm$ はBi、Tl及びHgからなる群から選択される少なくとも1種、nは1～5の自然数である。)、で表される超伝導酸化物、及び、

$A_{0.5}BO_3$  (正方ブロンズ構造)、 $A_{0.3}BO_3$  (六方ブロンズ構造) (式中、AはLi、Na、K、Rb、Cs、Pb、Ca、Sr、Ba、Bi、Laからなる群から選択される少なくとも1種、BはRu、Fe、Ti、Zr、Nb、Ta、V、W及びMoからなる群から選択される少なくとも1種) で表されるタングステンブロンズ構造酸化物の少なくとも1つからなる、セラミックスの製造方法。

#### 【請求項37】

請求項15～19のいずれかにおいて、

前記常誘電体材料は、

CaO、BaO、PbO、ZnO、MgO、 $B_2O_3$ 、 $Al_2O_3$ 、 $Y_2O_3$ 、 $La_2O_3$ 、 $Cr_2O_3$ 、 $Bi_2O_3$ 、 $Ga_2O_3$ 、 $ZrO_2$ 、 $TiO_2$ 、 $HfO_2$ 、 $NbO_2$ 、 $MoO_3$ 、 $WO_3$ 、 $V_2O_5$  からなる群から選択される少なくとも1種、及び、

$SiO_2$  を含む常誘電体材料、或いは、 $SiO_2$  及び  $GeO_2$  を含む常誘電体材料からなる、セラミックスの製造方法。

#### 【請求項38】

請求項15～19のいずれかにおいて、

前記常誘電体材料は、

$CaSiO_3$ 、 $BaSiO_3$ 、 $PbSiO_3$ 、 $ZnSiO_3$ 、 $MgSiO_3$ 、 $B_2SiO_5$ 、 $Al_2SiO_5$ 、 $Y_2SiO_5$ 、 $La_2SiO_5$ 、 $Cr_2SiO_5$ 、 $Bi_2SiO_5$ 、 $Ga_2SiO_5$ 、 $ZrSiO_4$ 、 $TiSiO_4$ 、 $HfSiO_4$ 、 $NbSiO_4$ 、 $MoSiO_5$ 、 $WSiO_5$ 、 $V_2SiO_7$  からなる群から選択される少なくとも1種からなる酸素四面体構造を有する層状化合物、或いは

$CaSiO_3$ 、 $BaSiO_3$ 、 $PbSiO_3$ 、 $ZnSiO_3$ 、 $MgSiO_3$ 、 $B_2SiO_5$ 、 $Al_2SiO_5$ 、 $Y_2SiO_5$ 、 $La_2SiO_5$ 、 $Cr_2SiO_5$ 、 $Bi_2SiO_5$ 、 $Ga_2SiO_5$ 、 $ZrSiO_4$ 、 $TiSiO_4$ 、 $HfSiO_4$ 、 $NbSiO_4$ 、 $MoSiO_5$ 、 $WSiO_5$ 、 $V_2SiO_7$  からなる群から選択される少なくとも1種と、 $CaGeO_3$ 、 $BaGeO_3$ 、 $PbGeO_3$ 、 $ZnGeO_3$ 、 $MgGeO_3$ 、 $B_2GeO_5$ 、 $Al_2GeO_5$ 、 $Y_2GeO_5$ 、 $La_2GeO_5$ 、 $Cr_2GeO_5$ 、 $Bi_2GeO_5$ 、 $Ga_2GeO_5$ 、 $ZrGeO_4$ 、 $TiGeO_4$ 、 $HfGeO_4$ 、 $NbGeO_4$ 、 $MoGeO_5$ 、 $WGeO_5$ 、 $V_2GeO_7$  からなる群から選択される少なくとも1種とからなる、酸素四面体構造を有する層状化合物からなる、セラミックスの製造方法。

#### 【請求項39】

請求項15～19のいずれかにおいて、

10

20

30

40

50



基体上にDLC（ダイヤモンドライクカーボン）膜を形成し、該DLC膜上に前記複合酸化物材料と前記常誘電体材料とが混在する前記膜を形成する、セラミックスの製造方法。

【請求項40】

下部電極と、該下部電極上に形成された、請求項1ないし10のいずれかに記載のセラミックスの膜と、該セラミックスの膜上に形成された上部電極とを、含む誘電体キャパシタ

【請求項41】

請求項40において、前記セラミックスの膜の少なくとも一部が前記上部電極と前記下部電極との間において連続する柱状構造を有する、誘電体キャパシタ。

10

【請求項42】

請求項40において、前記柱状構造を有する部分の径は、1nm～50nmの範囲である、誘電体キャパシタ。

【請求項43】

請求項40～42のいずれかにおいて、前記セラミックスの膜上に上電極を形成した後に、酸素及びオゾンの少なくとも一方を含む雰囲気中で加圧アニールを行って得られる、誘電体キャパシタ。

【請求項44】

請求項1ないし14のいずれかに記載のセラミックスの膜を含むキャパシタを有する、半導体装置。

20

【請求項45】

請求項1ないし14のいずれかに記載のセラミックスの膜をゲート絶縁膜として有する、半導体装置。

【請求項46】

請求項1ないし14のいずれかに記載のセラミックスを含む、素子。

【発明の詳細な説明】

〔技術分野〕

本発明は、セラミックス及びその製造方法、ならびに本発明にかかるセラミックスを有する誘電体キャパシタ、半導体装置及びその他の素子に関する。

30

〔背景技術〕

現在、半導体装置（たとえば強誘電体メモリ（FeRAM））に適用される強誘電体膜として、ペロブスカイト構造を有する強誘電体膜（たとえばPbZrTiO系）や層状ペロブスカイト構造を有する強誘電体膜（たとえばBiLaTiO系、BiTiO系、SrBiTaO系）が提案されている。この層状ペロブスカイト構造を有する強誘電体膜は、一般に、アモルファス状態から結晶成長を行うことにより形成される。ところで、この形成方法により層状ペロブスカイト構造を有する強誘電体膜を形成した場合、強誘電体膜は、結晶構造に起因して、c軸方向の結晶成長速度がa、b軸方向の結晶成長速度よりも遅くなる。つまり、a、b軸方向に結晶成長し易い。このため、上記の形成方法によると、層状ペロブスカイト構造を有する強誘電体膜は、荒れた表面モフォロジとなり、得られる強誘電体膜の結晶間において、間隙（たとえば孔や溝）が生じやすい。また、上述したような強誘電体膜は、一般に600～800℃程度の高温で長時間焼成する必要がある。そのため、例えばこのような強誘電体膜を用いた強誘電体キャパシタを半導体素子と組み合わせて強誘電体メモリを形成する場合には、強誘電体膜を形成する際の高温、長時間の処理の影響を半導体素子に与えないことが要求される。そのため、かかる強誘電体メモリの製造工程が複雑になるなどの問題がある。

40

〔発明の開示〕

本発明の目的は、セラミックスの結晶化温度を低減させることができ、セラミックスの表面モフォロジを改善することができる、セラミックスの製造方法を提供することにある。本発明の他の目的は、本発明のセラミックスの製造方法により得られた新規なセラミックスを提供することにある。

50

本発明の他の目的は、本発明のセラミックスが適用された、半導体装置及びその他の素子を提供することにある。

本発明にかかるセラミックスは、酸素八面体構造を有する複合酸化物であって、該酸素八面体構造中にS i及びG eを含む。

本発明にかかるセラミックスの製造方法は、酸素八面体構造を有する複合酸化物材料と、該複合酸化物材料に対して触媒作用を有する常誘電体材料とが混在した膜を形成し、その後該膜を熱処理することを含み、

前記常誘電体材料は、構成元素中にS iを含む層状触媒物質、または構成元素中にS i及びG eを含む層状触媒物質からなる。そして、前記熱処理は焼成及びポストアニールを含み、少なくとも該ポストアニールは、加圧された、酸素及びオゾンの少なくとも一方を含む雰囲気中で行われる。このような加圧された雰囲気でのアニールを「加圧アニール」という。また、加圧アニールは、ポストアニールのみならず、焼成の段階で行われてもよい。

10

。本発明にかかる誘電体キャパシタは、下部電極と、該下部電極上に形成された、本発明のセラミックスの膜と、該セラミックスの膜上に形成された上部電極とを、含む。また、本発明にかかるセラミックスは、前記誘電体キャパシタの各種のデバイスに適用できる。

〔発明を実施するための最良の形態〕

以下、本発明の好適な実施の形態について説明する。

(A) 本発明の第1のセラミックス膜の製造方法は、

原材料体を結晶化することにより、セラミックス膜を形成する工程を含み、

20

前記原材料体は、種類が異なる原料を混在した状態で含み、

種類が異なる原料同士は、原料の結晶化における結晶成長条件および結晶成長機構の少なくとも一方が相互に異なる関係にある。

ここで、原料の種類が異なるとは、結晶成長条件および結晶成長機構の少なくとも一方が相互に異なるような原料同士の関係をいう。つまり、原料の種類が異なるかどうかは、結晶成長条件および結晶成長機構の少なくとも一方が異なるかどうかの観点から判断される。

。原料の種類が異なるとは、一方が、ペロブスカイト材料、B i層状構造材料、超伝導酸化物材料及びタングステンブロンズ材料等の酸素八面体構造を有する複合酸化物材料であり、一方が、構成元素中にS i単体或いはS i及びG eを同時に含む層状触媒物質等の常誘電体材料をいう。

30

原料の結晶化における結晶成長条件および結晶成長機構には、たとえば、結晶化温度、結晶核の形成温度、結晶成長温度、結晶成長速度、結晶核の形成速度、結晶核の大きさ、結晶化方法が含まれる。

さらには、一方の原料を他の原料より先行させて結晶化する部位が、膜全体で発生することで、結晶初期核密度が大きく、結晶の異常成長を防止することで、表面モフォロジーが良好なことが含まれる。

本発明においては、原材料体は、種類が異なる原料を含む。すなわち、原材料体は、2種類以上の原料を含む。そして、種類が異なる原料同士は、原料の結晶化における結晶成長条件および結晶成長機構の少なくとも一方が相互に異なる関係にある。このため、種々の条件を制御することにより、例えば一の原料を他の原料より先行させて結晶化させ、一の原料に起因する結晶間の間隙において、他の原料を結晶化させることができる。すなわち、一の原料に起因する結晶間において生じた間隙を、他の原料に起因する結晶によって埋めることができる。したがって、セラミックス膜の表面モフォロジーを改善することができる。

40

また、種々の条件を制御することにより、一の原料と他の原料とを同時に結晶化させることもできる。たとえば、原料の金属元素の一部を他の元素に置換することにより、結晶化温度を調整することができる。結晶化温度を調整することができることにより、種類の異なる原料の結晶化温度同士をほぼ近い温度にすることができる。種類の異なる原料同士の同時に結晶化温度同士をほぼ近い温度にできると、種類の異なる原料同士の同時に結晶化

50

することができる。

(B) 本発明の第2のセラミックス膜の製造方法は、  
 原材料体を結晶化することにより、セラミックス膜を形成する工程を含み、  
 前記原材料体は、種類が異なる原料を混在した状態で含み、  
 種類が異なる原料同士は、原料から得られる結晶の結晶構造が相互に異なる関係にある。  
 ここで、原料の種類が異なるとは、原料から得られる結晶の結晶構造が相互に異なるよう  
 な原料同士の関係をいう。つまり、原料の種類が異なるかどうかは、原料によって得られ  
 た結晶の結晶構造が異なるかどうかの観点から判断される。

原料から得られる結晶の結晶構造の違いには、たとえば、原料から得られる結晶を  $(B i_2 O_2)^{2+} (A_{m-1} B_m O_{3m+1})^{2-}$  と表したときの  $m$  の違いや、 $A$ 、 $B$  の違い 10  
 が含まれる。

たとえば、原料から得られる結晶の結晶構造の違いには、たとえば、原料から得られる結  
 晶を  $(B i_2 O_2)^{2+} (A_{m-1} B_m O_{3m+1})^{2-}$  と表したとき、 $B$  が  $S i$  或いは  
 $S i$  及び  $G e$  であることを含んでいる。

本発明においては、種類が異なる原料同士は、原料に起因する結晶の結晶構造が異なるよ  
 うな関係にある。原料から得られる結晶の結晶構造が異なれば、原料の結晶成長条件およ  
 び結晶成長機構が異なることとなる。したがって、本発明の第1のセラミックス膜の製  
 造方法と同様の作用効果を奏することができる。

(C) 本発明の第3のセラミックス膜の製造方法は、  
 原材料体を結晶化することにより、セラミックス膜を形成する工程を含み、  
 前記原材料体は、種類が異なる原料を混在した状態で含み、  
 種類が異なる原料同士は、少なくとも結晶化初期段階において相互に独立に結晶化される 20

ここで、原料の種類が異なるとは、少なくとも結晶化初期段階において相互に独立に結晶  
 化される原料同士の関係をいう。

本発明の第3のセラミックス膜の製造方法は、種類が異なる原料同士は、少なくとも結晶  
 化初期段階において相互に独立に結晶化される。このため、一の原料の結晶間の間隙にお  
 いて、他の原料の結晶を成長させることができる。その結果、結晶間において間隙が発生  
 するのを抑えることができ、表面モフォロジが向上する。

本発明の第1～第3のセラミックス膜の製造方法は、少なくとも次のいずれかの態様をと 30  
 ることができる。

(a) 前記セラミックス膜は、強誘電体或いは高誘電体である態様である。

(b) 前記セラミックス膜は、常誘電体である態様である。

(c) 前記セラミックス膜は、強誘電体と常誘電体とが混在してなる態様である。

(d) 種類が異なる原料同士の関係のうち、少なくとも1つの二者関係において、原料の  
 結晶化における結晶化温度が相互に異なる態様である。

(e) 種類が異なる原料同士の関係のうち、少なくとも1つの二者関係において、原料の  
 結晶化における結晶核の形成温度が相互に異なる態様である。

(f) 種類が異なる原料同士の関係のうち、少なくとも1つの二者関係において、原料の  
 結晶化における結晶成長温度が相互に異なる態様である。 40

(g) 種類が異なる原料同士の関係のうち、少なくとも1つの二者関係において、原料の  
 結晶化における結晶成長速度が相互に異なる態様である。

(h) 種類が異なる原料同士の関係のうち、少なくとも1つの二者関係において、原料の  
 結晶化における結晶核の形成速度が相互に異なる態様である。

(i) 種類が異なる原料同士の関係のうち、少なくとも1つの二者関係において、原料の  
 結晶化における結晶核の大きさが相互に異なる態様である。

(j) 種類が異なる原料同士の関係のうち、少なくとも1つの二者関係において、原料の  
 結晶化における結晶化方法が相互に異なる態様である。

(k) 種類が異なる原料同士は、時間的にずれて、結晶化される態様である。

(l) 種類が異なる原料同士は、原料の結晶化における結晶核が時間的にずれて形成され 50

る態様である。

(m) 一方の先に結晶化される原料が、他の遅れて結晶化する原料に対して触媒作用を有する態様である。

(n) 種類が異なる原料同士は、同時に結晶化される態様である。

(o) 種類が異なる原料同士は、同時に混晶化される態様である。

(p) 種類が異なる原料同士は、同時に固溶体化される態様である。

また、種類の異なる原料同士を同時に結晶化すると、互いに他の原料に起因する結晶成長を遮断し合うことになる。その結果、得られる結晶を微結晶化させることができる。結晶が微結晶化されると、結晶間の間隙が狭くなり、表面モフォロジが改善される。

なお、種類の異なる原料同士を同時に結晶化する場合には、得られるセラミックスの結晶構造が異なる原料を用いることが好ましい。結晶構造を異ならせることで、原料の結晶化における結晶成長条件および結晶成長機構を同時に変えることができる。

(q) 種類が異なる原料同士は、原料から得られるセラミックスを  $(Bi_2O_2)^{2+} (A_{m-1}B_mO_{3m+1})^{2-}$  と表したとき、相互に m の値が異なる態様である。

(r) 種類が異なる原料同士は、例えば一方が、 $ABO_3$  あるいは  $(Bi_2O_2)^{2+} (A_{m-1}B_mO_{3m+1})^{2-}$  (式中、A は Li、Na、K、Rb、Pb、Ca、Sr、Ba、Bi、La、Hf からなる群から選択される 1 種又は 2 種以上の元素、B は Ru、Fe、Ti、Zr、Nb、Ta、V、W 及び Mo からなる群から選択される 1 種又は 2 種以上の元素、m は 5 以下自然数である。)、で表されるペロブスカイト及びビスマス層状構造酸化物材料、或いは  $La_nBa_2Cu_3O_7$ 、 $Trm_2Ba_2Ca_{n-1}Cu_nO_{2n+4}$  又は  $TrmBa_2Ca_{n-1}Cu_nO_{2n+3}$  (式中、 $La_n$  は Y、La、Ce、Pr、Nd、Pm、Sm、Eu、Gd、Tb、Dy、Ho、Er、Tm、Yb 及び Lu からなる群から選択される一種または二種以上のイオン、 $Trm$  は Bi、Tl 及び Hg からなる群から選択される一種または二種以上のイオン、n は 1~5 の自然数である。)、で表される超伝導酸化物材料及び、 $A_{0.5}BO_3$  (正方ブロンズ構造)、 $A_{0.3}BO_3$  (六方ブロンズ構造) (式中、A は Li、Na、K、Rb、Cs、Pb、Ca、Sr、Ba、Bi、La からなる群から選択される 1 種又は 2 種以上の元素、B は Ru、Fe、Ti、Zr、Nb、Ta、V、W 及び Mo からなる群から選択される 1 種又は 2 種以上の元素)、で表されるタングステンブロンズ構造材料等の酸素八面体構造を有する複合酸化物材料からなり、他方は、 $CaO$ 、 $BaO$ 、 $PbO$ 、 $ZnO$ 、 $MgO$ 、 $B_2O_3$ 、 $Al_2O_3$ 、 $Y_2O_3$ 、 $La_2O_3$ 、 $Cr_2O_3$ 、 $Bi_2O_3$ 、 $Ga_2O_3$ 、 $ZrO_2$ 、 $TiO_2$ 、 $HfO_2$ 、 $NbO_2$ 、 $MoO_3$ 、 $WO_3$ 、 $V_2O_5$  からなる群から選択される 1 種以上の酸化物及び  $SiO_2$ 、或いは  $SiO_2$  と  $GeO_2$  の混合からなる常誘電体材料からなる態様である。

(s) 前記原材料体は、LSMCD 法により、基体の上に形成される態様である。LSMCD 法により原材料体を基体の上に形成すると、超音波によって原材料体がミスト状で基体の上に導入される。このため、種類の異なる原料の混合状態が良くなる。したがって、この態様によれば、微細な結晶を有するセラミックス膜を得ることができる。前記原材料体は、種類が異なる原料を別々に供給し、基体の上に形成されること

ができる。または、前記原材料体は、種類が異なる原料を同時に供給し、基体の上に形成されることもできる。

(t) 前記原材料体は、スピンコート法またはディッピング法により、基体の上に形成される態様である。

(u) 前記原材料体は、MOCVD 法により、基体の上に形成される態様である。

(v) 前記原材料体は、スパッタ法またはレーザーアブレーション法により、基体の上に形成される態様である。

(w) 前記原材料体は、固相法により、基体の上に形成される態様である。

(u) 前記原料は、ゾルゲル原料および MOD 原料の少なくとも一方である態様である。

(r) 前記原材料体は、ゾルゲル原料および MOD 原料を含む態様である。

また、態様 (u) および (r) において、前記ゾルゲル原料は、加水分解により重縮合されている態様であることができる。

また、態様 (u) および (r) において、前記ゾルゲル原料は、加水分解により錯体重合されている態様であることができる。

また、前記ゾルゲル原料は、該原料が結晶化された場合における結晶の結晶構造に同一又は類似の結晶構造を有する態様である。この態様によれば、ゾルゲル原料の結晶化を容易にすることができる。

前記MOD原料は、多核錯体原料である態様であることができる。

(s) 前記原材料体は、種類の異なるゾルゲル原料を有し、  
種類の異なるゾルゲル原料同士は、相互に重縮合の度合いまたは金属元素の組成が異なる態様である。 10

(t) 前記原材料体は、種類の異なるゾルゲル原料を有し、  
種類の異なる原料同士は、原子レベル或いは分子レベルで混合されていない態様である。  
ここで、例えば、原子レベルで混合されるとは、たとえば、原料を構成する原子が相互に混合されることを意味する。すなわち、原料は、単独の分子または集合体が維持された状態で混合されることが好ましい。原料が原子レベルあるいは分子レベルで混合されていないと、本発明の効果を確実に奏することができ、また、セラミックス膜の特性をより向上させることができる。

すなわち、ゾルゲル原料とは、重縮合した長い有機金属のネットワークが溶媒中に分散した状態である。目的酸化物の構成元素を前もって、近づけておこうという目的でなされたものである。一方、MOD原料というのは、目的酸化物の構成元素がなんら結びつきを持たずに分散している状態である。本発明の前記原材料体は、種類の異なるゾルゲル原料をたずに分散している状態である。本発明の前記原材料体は、種類の異なるゾルゲル原料を有し、かつ、種類の異なる原料同士は、原子レベル或いは分子レベルで混合されていない態様というのは、例えば、強誘電体のゾルゲル原料は、その構成元素がネットワークを結んでおり、一方で常誘電体のゾルゲル原料は、その構成元素がネットワークを結んでいるが、両者のネットワークは重縮合せずに、強誘電体のゾルゲル原料と常誘電体のゾルゲル原料とのネットワーク同士はMOD原料に近い関係にある、すなわち、原子レベルあるいは分子レベルで混合されずに混在してなる態様である。こうすることで、それぞれの目的酸化物を独立して発生させることが可能となる。 20

(D) 本発明の第4のセラミックス膜の製造方法は、  
原材料体を結晶化することにより、セラミックス膜を形成する工程を含み、  
前記原材料体の結晶化は、複数の相が形成されるように行われる。  
前記セラミックス膜は、次のいずれかの態様をとることができる。 30

(a) 前記セラミックス膜は、強誘電体或いは高誘電体である態様である。

(b) 前記セラミックス膜は、常誘電体である態様である。

(c) 前記セラミックス膜は、強誘電体と常誘電体とが混在してなる態様である。

(E) 本発明の第5のセラミックス膜の製造方法は、

第1の原料液と、第2の原料液とを含むセラミックスの原料液或いはその気化原料ガスを結晶化することにより、セラミックス膜を形成する工程を含み、 40

前記第1の原料液と前記第2の原料液とは、種類が異なる関係にあり、

前記第1の原料液は、ペロブスカイト材料、Bi層状構造材料、超伝導酸化物材料及びタングステンブロンズ材料を有する強誘電体を生成するための原料液であり、

前記第2の原料液は、BサイトがSi或いはSi及びGeである層状触媒酸化物を生成するための原料液である。

本発明のセラミックスの原料液によってセラミックス膜を形成することにより、たとえば、低温で所定の特性を有する強誘電体膜を形成することができる。また、本発明のセラミックスの原料液によって得られたセラミックス膜は、表面モフォロジに関して、優れている。

前記第1の原料液に基づいて生成される強誘電体と、前記第2の原料液に基づいて生成される常誘電体酸化物とのモル比は、前記強誘電体と前記常誘電体の混合比率（複合酸化物 50

材料／常誘電体材料)を1以上であることにより、前記原材料体を結晶化することにより、強誘電体セラミックス膜を形成することができる。

前記第1の原料液に基づいて生成される強誘電体と、前記第2の原料液に基づいて生成される常誘電体酸化物とのモル比は、前記複合酸化物材料と前記常誘電体材料の混合比率(複合酸化物材料／常誘電体材料)を1未満とし、前記原材料体を結晶化することにより、強誘電体及び常誘電体が互いに混在してなるセラミックス膜を形成することができる。

前記第1の原料液に基づいて生成される酸素八面体構造を有する強誘電体材料と、前記第2の原料液に基づいて生成される結晶構造中に $\text{SiO}_2$ 、或いは $\text{SiO}_2$ と $\text{GeO}_2$ の混合からなる酸素四面体構造を有する常誘電体材料の混在物からなり、前記複合酸化物材料と前記常誘電体材料の混合、結晶化を行った後も、前記強誘電体の持つ比誘電率を維持し、かつヒステリシスを示さない、セラミックス膜を形成することができる。

前記第1の原料液に基づいて生成される強誘電体と、前記第2の原料液に基づいて生成される常誘電体酸化物とのモル比は、前記複合酸化物材料と前記常誘電体材料の混合比率(複合酸化物材料／常誘電体材料)を1未満とし、前記原材料体を結晶化することにより、強誘電体及び常誘電体が互いに混在してなるセラミックス膜を形成することができる。

前記第1の原料液に基づいて生成される酸素八面体構造を有する強誘電体材料と、前記第2の原料液に基づいて生成される結晶構造中に $\text{SiO}_2$ 、或いは $\text{SiO}_2$ と $\text{GeO}_2$ の混合からなる酸素四面体構造を有する常誘電体材料の混在物からなり、前記複合酸化物材料と前記常誘電体材料の混合、結晶化を行った後も、前記強誘電体材料のキュリー温度が変化を示さない、強誘電体セラミックス膜を形成することができる。

本発明の第5のセラミックス膜の結晶化過程で、基体との界面に第5のセラミックス膜の成長方向を決定するためのDLCを付与することで、任意配向した強誘電体セラミックス膜を形成することができる。

前記第1の原料液は、前記強誘電体の構成金属元素の、金属化合物または金属無機化合物を溶媒に溶解した溶液であり、前記第2の原料液は、前記層状触媒酸化物の構成金属元素の、金属化合物または金属無機化合物を溶媒に溶解した溶液であることができる。

(H) 本発明の第8のセラミックス膜の製造方法は、

複数の原料層が積層された原料体層を形成する工程、および

前記原料体層を結晶化することにより、セラミックス膜を形成する工程を含み、

前記原料体層における最上層の原料層は、該最上層の原料層と接触する下層の原料層に比べて結晶化温度が低い。

本発明によれば、最上層の原料層によって生成された結晶が、その下層の原料層の結晶化におけるシード層として機能することとなる。また、最上層の原料層は、得られる結晶における層状構造を有さないため、セラミックス膜の表面モフォロジの向上を図ることができる。前記最上層の原料層と接触する下層の原料層は、基体の上に、第1の原料層を介して設けられ、前記第1の原料層は、前記最上層の原料層と接触する下層の原料層に比べて結晶化温度が低い態様であることができる。これにより、第1の原料層に基づいて生成された結晶が、最上層の原料層と接触する下層の原料層の結晶化においてシード層として機能することとなる。

(I) 本発明の第9のセラミックス膜の製造方法は、

第1の原料層、第2の原料層および第3の原料層の順で積層された原料積層体を含む、原料体層を形成する工程、および

前記原料体層を結晶化することにより、セラミックス膜を形成する工程を含み、

前記第2の原料層は、前記第1の原料層および前記第3の原料層に比べて、結晶化温度が低い。

本発明によれば、第2の原料層に基づいて生成された結晶が、第1の原料層および第3の原料層の結晶の結晶成長を止めるストッパーとしての役割を果たす。このため、第1の原料層および第3の原料層に基づいて生成された結晶のグレインサイズを小さくすることができる。

前記第3の原料層の上に、さらに第4の原料層が積層され、前記第4の原料層は、前記第

3の原料層に比べて結晶化温度が低い態様であることができる。この態様の場合、第4の原料層に基づいて生成された結晶が、第3の原料層の結晶化においてシード層として機能することとなる。

(J) 本発明の第10のセラミックス膜の製造方法は、  
複数の原料層が積層された原料体層を形成する工程、および  
前記原料体層を結晶化することにより、セラミックス膜を形成する工程を含み、  
前記原料体層における最上層の原料層は、該最上層の原料層と接触する下層の原料層に比べて、結晶化温度が高い。

本発明によれば、最上層の原料層に基づいて生成された結晶を、その下層の原料層に基づいて生成された結晶を覆うように形成することができる。

前記原料体層における最上層の原料層は、得られる結晶が層状構造を有さないことが好ましい。これにより、セラミックス膜の表面モフォロジを向上させることができる。

本発明の第1～第10のセラミックス膜の製造方法において、原材料体を結晶化することにより、セラミックス膜を形成する工程が複数回実施されることができる。

(セラミックス膜)

(A) 本発明の第1のセラミックス膜は、本発明のセラミックス膜の製造方法により得られる。

(B) 本発明の第2のセラミックス膜は、

第1の結晶層および第2の結晶層が順次積層された積層体を含む、セラミックス膜であって、

前記第2の結晶層は、前記第2の結晶層に比べて融点が低く、

前記第2の結晶層における結晶は、層状構造を有さない。

本発明は、前記第1の結晶層と前記第2の結晶層との界面付近において、前記第1の結晶層の構成金属元素と、前記第2の結晶層の構成金属元素とが混在した領域が存在することができる。

本発明は、前記第1の結晶層は、基体の上に、第3の結晶層を介して設けられ、前記第3の結晶層は、前記第1の結晶層に比べて融点が低い態様であることができる。

(C) 本発明の第3のセラミックス膜は、

第1の結晶層、第2の結晶層および第3の結晶層の順で積層された結晶積層体を含む、セラミックス膜であって、

前記第2の結晶層は、前記第1の結晶層および前記第3の結晶層に比べて、融点が低い。

本発明は、前記第1の結晶層と前記第2の結晶層との界面付近において、前記第1の結晶層の構成金属元素と、前記第2の結晶層の構成金属元素とが混在した領域が存在し、前記第2の結晶層と前記第3の結晶層との界面付近において、前記第2の結晶層の構成金属元素と、前記第3の結晶層の構成金属元素とが混在した領域が存在することができる。

本発明は、前記第3の結晶層の上にさらに第4の結晶層が設けられ、前記第4の結晶層は、前記第3の結晶層より融点が低く、前記第3の結晶層と前記第4の結晶層との界面付近において、前記第3の結晶層の構成金属元素と、前記第4の結晶層の構成金属元素とが混在した領域が存在することができる。

(D) 本発明の第4のセラミックス膜は、

第1の結晶層および第2の結晶層が順次積層された積層体を含む、セラミックス膜であって、

前記第2の結晶層は、前記第2の結晶層に比べて融点が高く、

前記第2の結晶層における結晶は、層状構造を有さない。

本発明は、前記第1の結晶層と前記第2の結晶層との界面付近において、前記第1の結晶層の構成金属元素と、前記第2の結晶層の構成金属元素とが混在した領域が存在することができる。

(セラミックス膜の適用例)

本発明の半導体装置は、本発明のセラミックス膜を含むキャパシタを有する。

本発明の素子は、本発明のセラミックス膜を含む。

10

20

30

40

50

本発明は、さらに、以下の強誘電体キャパシタ、およびセラミックス膜の製造方法を含むことができる。

すなわち、本発明の強誘電体キャパシタは、下部電極と、該下部電極上に形成された、第1の結晶および第2の結晶を含むセラミックス膜と、該セラミックス膜上に形成された上部電極を備えた強誘電体キャパシタであつて、

前記第1の結晶はペロブスカイト材料、Bi層状構造材料、超伝導酸化物材料及びタングステンブロンズ構造を有し、

前記第2の結晶は構造中に $\text{SiO}_2$ 、或いは $\text{SiO}_2$ と $\text{GeO}_2$ の混合からなる酸素四面体構造を有する常誘電体酸化物であり、

前記セラミックス膜の平面方向において、前記第1の結晶が断続して形成され、前記第2の結晶が前記第1の結晶相互間に介在するように形成されている。 10

この強誘電体キャパシタを構成するセラミックス膜は、以下の第1の方法で形成できる。

この第1の方法は、第1の原料液と、第2の原料液とを含むセラミックスの原料液を結晶化することにより、セラミックス膜を形成する工程を含み、

前記第1の原料液と前記第2の原料液とは、種類が異なる関係にあり、

前記第1の原料液は、ペロブスカイト材料、Bi層状構造材料、超伝導酸化物材料及びタングステンブロンズ構造を有する強誘電体を生成するための原料液であり、前記第2の原料液は、BサイトがSi或いはSi及びGeである層状触媒酸化物を生成するための原料液であり、

前記第1の原料液が含む溶媒と前記第2の原料液が含む溶媒とは、極性の異なる関係にあり、 20

前記第1の原料液と前記第2の原料液が相分離した状態で成膜することにより、

前記セラミックス膜の平面方向において、前記第1の原料液からなる第1の結晶が断続して形成され、前記第2の原料液からなる第2の結晶が前記第1の結晶相互間に介在するように形成される。

さらに、前記強誘電体キャパシタを構成するセラミックス膜は、以下の第2の方法で形成できる。

第2の方法は、第1の原料液と、第2の原料液とを含むセラミックスの原料液を結晶化することにより、セラミックス膜を形成する工程を含み、

前記第1の原料液と前記第2の原料液とは、種類が異なる関係にあり、 30

前記第1の原料液は、ペロブスカイト材料、Bi層状構造材料、超伝導酸化物材料及びタングステンブロンズ構造を有する強誘電体を生成するための原料液であり、前記第2の原料液は、BサイトがSi或いはSi及びGeである層状触媒酸化物を生成するための原料液であり、

前記第1の原料液が含む溶媒と前記第2の原料液が含む溶媒とは、極性の異なる関係にあり、

前記第1の原料液に起因するミストを基体上に散在するように形成した後、この基体上に前記第2の原料液の膜を形成することにより、

前記セラミックス膜の平面方向において、前記第1の原料液からなる第1の結晶が断続して形成され、前記第2の原料液からなる第2の結晶が前記第1の結晶相互間に介在するように形成される。 40

この第2の方法において、前記第1の原料液に起因するミストが散在する基体上に、前記第2の原料液の膜を形成する方法としては、前記第2の原料液がミスト化された状態で形成される方法、あるいは、前記第2の原料液の膜がスピンコート法によって形成される方法を用いることができる。これらの方法は、後に述べる第2の方法においても同様である。

また、上記第1および第2の方法は、以下の態様を取りうる。これらの態様は、後に述べる第1および第2の方法においても同様である。

(a) 前記第1の原料液が含む溶媒と第2の原料液が含む溶媒のどちらか一方が水溶性であり、他方が非水溶性である。



(b) 前記第1の原料液に基づいて生成される強誘電体と、前記第2の原料液に基づいて生成されるABO系酸化物とのモル比は、100:20~100:100である。

(c) 前記第1の原料液は、前記強誘電体の構成金属元素の、金属化合物または金属無機化合物を溶媒に溶解した溶液であり、

前記第2の原料液は、前記BサイトがSi或いはSi及びGeである層状触媒酸化物の構成金属元素の、金属化合物または金属無機化合物を溶媒に溶解した溶液である。

本発明の強誘電体キャパシタは、下部電極と、該下部電極上に形成された、第1の結晶および第2の結晶を含むセラミックス膜と、該セラミックス膜上に形成された上部電極を備えた強誘電体キャパシタであって、

前記第1の結晶はペロブスカイト材料、Bi層状構造材料、超伝導酸化物材料及びタングステンブロンズ構造を有し、

前記第2の結晶はBサイトがSi或いはSi及びGeである層状触媒酸化物であり、

前記セラミックス膜の平面方向において、前記第1の結晶が断続して形成され、前記第2の結晶が前記第1の結晶相互間に介在するように形成されている。

この強誘電体キャパシタを構成するセラミックスは、前述した第1および第2の方法と同様の方法で形成できる。

すなわち、第1の方法は、第3の原料液と、第4の原料液とを含むセラミックスの原料液を結晶化することにより、セラミックス膜を形成する工程を含み、

前記第3の原料液と前記第4の原料液とは、種類が異なる関係にあり、

前記第3の原料液は、ペロブスカイト材料、Bi層状構造材料、超伝導酸化物材料及びタングステンブロンズ系の強誘電体を生成するための原料液であり、

前記第4の原料液は、BサイトがSi或いはSi及びGeである層状触媒酸化物を生成するための原料液であり、

前記第3の原料液が含む溶媒と第4の原料液が含む溶媒とは、極性の異なる関係にあり、

前記第3の原料液と前記第4の原料液が相分離した状態で成膜することにより、

前記セラミックス膜の平面方向において、前記第3の原料液からなる第3の結晶が断続して形成され、前記第4の原料液からなる第4の結晶が前記第3の結晶相互間に介在するように形成される。

第2の方法は、第3の原料液と、第4の原料液とを含むセラミックスの原料液を結晶化することにより、セラミックス膜を形成する工程を含み、

前記第3の原料液と前記第4の原料液とは、種類が異なる関係にあり、

前記第3の原料液は、ペロブスカイト材料、Bi層状構造材料、超伝導酸化物材料及びタングステンブロンズ系の強誘電体を生成するための原料液であり、

前記第4の原料液は、BサイトがSi或いはSi及びGeである層状触媒酸化物を生成するための原料液であり、

前記第3の原料液が含む溶媒と第4の原料液が含む溶媒とは、極性の異なる関係にあり、

前記第3の原料液に起因するミストを基体上に散在するように形成した後、この基体上に前記第4の原料液の膜を形成することにより、

前記セラミックス膜の平面方向において、前記第3の原料液からなる第3の結晶が断続して形成され、前記第4の原料液からなる第4の結晶が前記第3の結晶相互間に介在するように形成される。

第2の方法において、前記第3の原料液に起因するミストが散在する基体上に、前記第4の原料液の膜を形成する方法としては、前記第4の原料液がミスト化された状態で形成される方法、あるいは、前記第4の原料液の膜がスピンコート法によって形成される方法を用いることができる。

また、上記第1および第2の方法は、以下の態様を取りうる。

(a) 前記第3の原料液が含む溶媒と第4の原料液が含む溶媒のどちらか一方が水溶性であり、他方が非水溶性である。

(b) 前記第3の原料液に基づいて生成される強誘電体と、前記第4の原料液に基づいて生成されるABO系酸化物とのモル比は、100:20~100:100である。

(c) 前記第3の原料液は、前記強誘電体の構成金属元素の、金属化合物または金属無機化合物を溶媒に溶解した溶液であり、

前記第4の原料液は、前記層状触媒酸化物の構成金属元素の、金属化合物または金属無機化合物を溶媒に溶解した溶液である。

さらに、本発明の強誘電体キャパシタは、下部電極と、該下部電極上に形成された、第1の結晶および第2の結晶を含むセラミックス膜と、該セラミックス膜上に形成された上部電極を備えた強誘電体キャパシタであって、

前記セラミックス膜の平面方向において、前記第1の結晶が断続して形成され、前記第2の結晶が前記第1の結晶相互間に介在するように形成されている。

この強誘電体キャパシタを構成するセラミックス膜を形成する第1の方法は、第1の原料液と、第2の原料液とを含むセラミックスの原料液を結晶化することにより、セラミックス膜を形成する工程を含み、

前記第1の原料液と前記第2の原料液とは、種類が異なる関係にあり、

前記第1の原料液は、強誘電体を生成するための原料液であり、

前記第2の原料液は、層状触媒酸化物を生成するための原料液であり、

前記第1の原料液が含む溶媒と第2の原料液が含む溶媒とは、極性の異なる関係にあり、

前記第1の原料液と前記第2の原料液が相分離した状態で成膜することにより、

前記セラミックス膜の平面方向において、前記第1の原料液からなる第1の結晶が断続して形成され、前記第2の原料液からなる第2の結晶が前記第1の結晶相互間に介在するように形成される。

また、前記強誘電体キャパシタを構成するセラミックス膜の第2の方法は、前記セラミックス膜は第1の原料液と、第2の原料液とを含むセラミックスの原料液を結晶化することにより、セラミックス膜を形成する工程を含み、

前記第1の原料液と前記第2の原料液とは、種類が異なる関係にあり、

前記第1の原料液は、強誘電体を生成するための原料液であり、前記第2の原料液は、B

サイトがSi 或いはSi 及びGe である層状触媒酸化物を生成するための原料液であり、

前記第1の原料液が含む溶媒と第2の原料液が含む溶媒とは、極性の異なる関係にあり、

前記第1の原料液に起因するミストを基体上に散在するように形成した後、この基体上に前記第2の原料液の膜を形成することにより、

前記セラミックス膜の平面方向において、前記第1の原料液からなる第1の結晶が断続して形成され、前記第2の原料液からなる第2の結晶が前記第1の結晶相互間に介在するように形成される。

ここで、第1の原料液および第2の原料液は、上記構成を有する限りにおいて特に限定されず、各種の組合せを取ることができる。すなわち、この製造方法は、前述したBi系層状ペロブスカイトあるいはPZT系ペロブスカイト構造を有する強誘電体の場合のみならず、例えば、前記第1の原料液は、ペロブスカイト材料、Bi層状構造材料、超伝導酸化

物材料及びタングステンブロンズ系の強誘電体を生成するための原料液であり、前記第4の原料液は、BサイトがSi 或いはSi 及びGe である層状触媒酸化物を生成するための原料液であり、前記第2の原料液は、BサイトがSi 或いはSi 及びGe である層状触媒酸化物を生成するための原料液である場合にも適用できる。

上記第1および第2の方法によれば、前記第1または第3の原料液からなる第1の結晶が断続して形成され、前記第2または第4の原料液からなる第2の結晶が前記第1の結晶相互間に介在するように形成される。このことは、第1の結晶（例えば主たる強誘電体）の周囲に第2の結晶（例えば常誘電体）を配することになる。このような構造では、上下電極と強誘電体とから構成された強誘電体キャパシタの強誘電体膜の膜厚方向に対して90°の方向のドメイン（一般的には90°ドメインと呼ばれている）の発生を抑制できる。

その結果、強誘電体キャパシタのヒステリシス特性の角形性を良くすることができる。本発明のセラミックスは、酸素八面体構造を有する複合酸化物であって、該酸素八面体構造中にSi 及びGeを含む。あるいは、本発明のセラミックスは、酸素八面体構造を有する複合酸化物に、Si 及びGeを含む常誘電体が固溶されたものともいえる。このような

酸素八面体構造に含まれるSi及びGeは、それぞれ6配位となる。

本発明のセラミックスは、前記複合酸化物の酸素八面体構造中に位置する金属陽イオン（いわゆるBサイトイオン）をSiイオン及びGeイオンで置換したものである。例えば、本発明による $(\text{Bi}, \text{La})_4(\text{Ti}, \text{Si}, \text{Ge})_3\text{O}_{12}$ 強誘電体は、Bサイトイオンを $\text{Si}^{4+}$ 及び $\text{Ge}^{4+}$ で、それぞれ置換したものである。このような $(\text{Bi}, \text{La})_4(\text{Ti}, \text{Si}, \text{Ge})_3\text{O}_{12}$ は、 $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ から容易に類推できる類のものではない。なぜならば $\text{Si}^{4+}$ 及び $\text{Ge}^{4+}$ は共有結合性が強く、金属元素ではないこと、ペロブスカイトを構成する元素の置換には通常イオン半径の非常に近いものを用いるが、 $\text{Ti}^{4+}$ の0.6 Åに対し $\text{Si}^{4+}$ は0.26 Åと非常に小さいことから、 $\text{Si}^{4+}$ 及び $\text{Ge}^{4+}$ をBサイトイオンの置換候補とは、本来考え難いからである。したがって、本発明は従来の強誘電体材料の常識を覆すものであり、これまで強誘電体材料とは全く異なるものである。

SiとGeによってそれぞれ酸素八面体のBサイトの一部を置き換えることで、本発明のセラミックスは格段に作り易さが向上する。すなわち、イオン半径がSiに比べて大きく、かつBサイトの格子間隔に近いイオン半径を有するGeは、Siに比べて格段に酸素八面体のBサイトに対する置換能が高いためである。これは、Geが酸素八面体のBサイトに入ると、それに応じて酸素八面体の格子全体が縮むか、あるいは歪むために、SiもBサイトでの置換がしやすいことによる。しかしながら、この際に重要なのは、SiとGeを同時に用いることである。Geだけでは酸素八面体中への共有結合性の導入が不充分であり、常誘電体の触媒機能が充分とは言えないからである。

本発明のセラミックスにおけるSiに対する前記Geの割合は、好ましくはモル比で $0 < \text{Ge}/\text{Si} \leq 10$ であり、より好ましくは、モル比で $0 < \text{Ge}/\text{Si} \leq 1$ である。

両者の比率が、特定の範囲にあると、良好な表面モフォロジー、結晶性及び界面を得ることが出来る。特に $0 < \text{Ge}/\text{Si} \leq 1$ の範囲では、イオン半径の最も小さなSiの割合が高いために、共有結合性が強く、耐還元性が大きく向上し、 $1 < \text{Ge}/\text{Si} \leq 10$ では、GeはSiと同属元素であり一周分イオン半径が大きいために、酸素八面体構造中に添加しやすく、容易に本発明薄膜を作成することが可能となる点が好ましい。Geはイオン半径が大きいとはいえ、従来の強誘電体のBサイトイオンと比較すると、イオン半径は圧倒的に小さいため、Si単体の場合と比較するとイオン結合性が増した分だけ、共有結合性が劣るものの、従来の強誘電体の場合と比較すると、十分な共有結合性を有している。

$10 < \text{Ge}/\text{Si}$ の場合は、図45に示すように、 $\text{Ge}/\text{Si}$ の比率が大きくなるに従って、表面モフォロジーが劣化し、 $\text{Ge}/\text{Si} = 15$ の場合には著しい劣化が見られた。具体的には、表面モフォロジーが荒れるばかりではなく、図46に示すように3%  $\text{H}_2$  雰囲気中で熱処理を10分間施したところ、耐還元性が著しく劣化していた。

また、上記例において、Geの代わりにSnを用いることで、さらにイオン半径が大きくなった分、酸素八面体構造中に添加しやすく、より容易に本発明薄膜を作成することが可能となる。ただしこの場合、 $0 < \text{Sn}/\text{Si} < 9$ の関係にあった。 $9 \leq \text{Sn}/\text{Si}$ の場合、図47に示すように、表面モフォロジーの著しい劣化が見られ、表面モフォロジーが荒れるばかりではなく、図48に示すように3%  $\text{H}_2$  雰囲気中で熱処理を10分間施したところ、耐還元性が著しく劣化していた。

更に、Geの一部をSnに置換することで、すなわち $1 < (\text{Ge} + \text{Sn})/\text{Si} \leq 10$ （但し $\text{Ge}/\text{Sn} \leq 1.2$ ）とした場合、図49に示すように、3%  $\text{H}_2$  雰囲気中で熱処理を10分間施したところ、 $\text{Si} + \text{Sn}$ の場合と比較して、耐還元性を向上させることが可能となる。

前記酸素八面体構造を有する複合酸化物は、ペロブスカイト、ピスマス層状構造酸化物、超伝導酸化物及びタングステンブロンズ構造酸化物から選択される少なくとも1種からなり、前記常誘電体は、構成元素中にSi及びGeを含む層状触媒物質からなることができる。

また、本発明にかかるセラミックスは、酸素八面体構造を有する複合酸化物であって、該酸素八面体構造中にSi、あるいは、Si及びGeを含む強誘電体層と、構成元素中にS

i、あるいは、Si及びGeを含む、酸素四面体構造を有する常誘電体層と、を含み、前記強誘電体層及び前記常誘電体層の少なくとも一方は、膜厚方向に延びる柱状構造を有することができる。この場合、前記柱状構造を有する層は、径が1nm～50nmの範囲であることができる。

本願の発明者らによれば、酸素八面体を有する複合酸化物に対して層状触媒化合物のモル数が相対的に多い場合、層状触媒化合物の過度分は、酸素八面体を有する複合酸化物と膜厚方向に分離することが明らかとなった。この結果、層状触媒化合物の添加量を制御することで、強誘電特性などの特性を任意に設定することが可能となる。

前記複合酸化物材料と前記常誘電体材料の混合比率（複合酸化物材料／常誘電体材料）は、上述した強誘電特性などの特性を考慮して設定される。例えば、前記複合酸化物材料と前記常誘電体材料の混合比率がモル比で1以上であると、前記複合酸化物材料本来の材料特性、例えば強誘電体材料では、強誘電体のもつ残留分極値を任意に変化させて特性を制御できるといった傾向があり、また、前記複合酸化物材料と前記常誘電体材料の混合比率が、モル比で1未満であると、前記複合酸化物材料本来の材料特性、例えば強誘電体材料では、強誘電体のもつ残留分極値を変化させずに、表面モフォロジー、結晶性、耐還元性が向上する傾向がある。

また、前記柱状構造を有することで、第1の結晶（例えば主たる強誘電体）の周囲に第2の結晶（例えば常誘電体）を配することになる。このような構造では、強誘電体キャパシタの強誘電体膜の膜厚方向に対して90°の方向のドメイン（一般的には90°ドメインと呼ばれている）の発生を抑制できる。その結果、強誘電体キャパシタのヒステリシス特性の角形性を良くすることができる。

本発明にかかるセラミックスの製造方法は、酸素八面体構造を有する複合酸化物材料と、該複合酸化物材料に対して触媒作用を有する常誘電体材料とが混在した膜を形成し、その後該膜を熱処理することを含み、

前記常誘電体材料は、構成元素中にSiを含む層状触媒物質、または構成元素中にSi及びGeを含む層状触媒物質からなる。

本発明の製造方法によれば、前記複合酸化物材料と前記常誘電体材料とが混在する膜中の全体で初期核が発生するため、粗大粒子が成長しにくいため、良好な表面モフォロジーを得ることができる。

また、本発明の製造方法によれば、イオン結合性の強いペロブスカイト材料、ビスマス層状構造材料、超伝導酸化物材料及びタングステンブロンズ材料等の各種複合酸化物材料の酸素八面体中にSi、Geを導入することで、結晶格子全体に共有結合性が強くなるため、水素などの還元性に対する耐性が大きくなる。

さらに、本発明の製造方法によれば、V、やW等、従来、スピコート法などの塗布法では、結晶格子での置換が困難であった金属元素を容易に置換することができる。

前記熱処理は焼成及びポストアニールを含み、少なくとも該ポストアニールは、加圧された、酸素及びオゾンの少なくとも一方を含む雰囲気（以下、これを「酸素雰囲気」という）中で行われることが望ましい。前記ポストアニールは、加圧状態、例えば2気圧以上、より好ましくは2気圧以上9.9気圧以下で行われる。このようなポストアニールは、前記複合酸化物材料と前記常誘電体材料とが混在する前記膜上に電極を形成した後に行われることが望ましい。

このような加圧酸素雰囲気中でポストアニールを施すことにより、セラミックスの特性をより安定にかつ優れたものとするのが可能となる。

また、酸素雰囲気中で加圧アニールを施すことにより、複合酸化物材料における酸素欠損（XRDピークの高角側シフト）を改善し、さらに、結晶成長特性、リーク電流特性を向上させることができ、良好な強誘電特性を安定に得ることができる。

また、本発明による酸化物薄膜は、微少な結晶粒子の混合体からなっているが、ここに比較的低温で酸素加圧アニールを施すことで、例えば、酸素100%雰囲気中で500℃、9.9気圧でアニールを施すことで、結晶成長が促進され、単結晶構造に近づく効果がある。すなわち、酸素雰囲気での加圧アニールによってエピタキシャル成長のような振るま

いをするという効果がある。従来の複合酸化物材料では酸素欠損を改善するという効果の報告はあるものの、エピタキシャル成長のような振るまいを示すのは、本発明による Si 及び Ge を酸素八面体中に含む複合酸化物材料ならではの効果である。

また、加圧酸素雰囲気中での熱処理は、結晶化後でも十分な効果は見られたが、上部電極との界面状態を考えると、上部電極を付加した後に行うのが更に効果的である。更には、本発明では、上部電極の形成と同時に加圧酸素雰囲気下で結晶化も行うことで、加工のし易いアモルファス状態で各加工を行えるばかりか、素子への熱ダメージを最小限に押さえるという効果も併せ持つ。

常誘電体材料としては、複合酸化物材料の結晶化温度を低減する作用を有するもの、すなわち結晶化温度が強誘電体よりも低い層状触媒化合物を用いる。

常誘電体材料は、配位数 4 の Si、或いは、Si 及び Ge を含み、酸素四面体構造を有することが望ましい。構成元素に Si 及び Ge を含む層状触媒化合物は結晶化温度が低く、密度が疎であるために触媒能が高い。加えて、多くの酸素八面体を有する酸化物材料との良好な格子マッチングを有する。このため、はじめに膜中で、Si 及び Ge を含む層状触媒化合物が結晶化し、その表面で、触媒能を有効に利用して、各種複合酸化物材料が結晶化有する。すなわち、本発明では、層状触媒化合物を用いることで、複合酸化物の結晶化に必要な活性化エネルギーが下がり、結晶化温度が低くなるという効果を有する。そして、結晶化温度が下がることは、与えたエネルギーが酸素欠損の補填や結晶成長に有効に使われることになる。

さらに、本発明の層状触媒化合物は、その構成元素が触媒としての働きを終了すると、酸素八面体の A 及び B サイトに置換されるため、基本的には層状触媒化合物構造を残さない。その結果、かかる層状触媒化合物が膜を膜厚方向に対して分離するように形成されることがないため、強誘電体特性及び電気的特性を低下させることがない。

本発明の製造方法においては、前記複合酸化物材料及び前記常誘電体材料の少なくとも一方は、ゾルゲル原料を用いることができる。また、前記複合酸化物材料及び前記常誘電体材料の少なくとも一方は、錯体重合法を用いて形成することができる。

本発明の製造方法においては、前記複合酸化物材料及び前記常誘電体材料が混在する前記膜は、固相法、塗布法、LSMCD 法、MOCVD 法及びスパッタ法のいずれかの方法で形成される。塗布法としては、スピンコート法などを用いることができる。また、前記複合酸化物材料及び前記常誘電体材料の少なくとも一方は、超臨界流体を用いて基板に供給

できる。前記酸素八面体構造を有する複合酸化物材料は、ペロブスカイト材料、ビスマス層状構造酸化物、超伝導酸化物及びタングステンブロンズ構造酸化物から選択される少なくとも 1 種からなり、

前記常誘電体材料は、構成元素中に Si を含む層状触媒材料、あるいは、Si 及び Ge を含む層状触媒化合物からなる。

前記酸素八面体構造を有する複合酸化物材料は、

$ABO_3$  あるいは  $(Bi_2O_2)^{2+}(A_{m-1}B_mO_{3m+1})^{2-}$  (式中、A は Li、Na、K、Rb、Pb、Ca、Sr、Ba、Bi、La、Hf からなる群から選択される少なくとも 1 種、B は Ru、Fe、Ti、Zr、Nb、Ta、V、W 及び Mo からなる群から選択される少なくとも 1 種、m は 5 以下の自然数である。)、で表されるペロブスカイト及びビスマス層状構造酸化物、

$La_nBa_2Cu_3O_7$ 、 $Trm_2Ba_2Ca_{n-1}Cu_nO_{2n+4}$  又は  $TrmBa_2Ca_{n-1}Cu_nO_{2n+3}$  (式中、 $La_n$  は Y、La、Ce、Pr、Nd、Pm、Sm、Eu、Gd、Tb、Dy、Ho、Er、Tm、Yb 及び Lu からなる群から選択される少なくとも 1 種、Trm は Bi、Tl 及び Hg からなる群から選択される少なくとも 1 種、n は 1 ~ 5 の自然数である。)、で表される超伝導酸化物、及び、

$A_{0.5}BO_3$  (正方ブロンズ構造)、 $A_{0.3}BO_3$  (六方ブロンズ構造) (式中、A は Li、Na、K、Rb、Cs、Pb、Ca、Sr、Ba、Bi、La からなる群から選択される少なくとも 1 種、B は Ru、Fe、Ti、Zr、Nb、Ta、V、W 及び Mo か

10

20

30

40

50

らなる群から選択される少なくとも1種)で表されるタングステンブロンズ構造酸化物の少なくとも1つからなることができる。

前記常誘電体材料は、

$\text{CaO}$ 、 $\text{BaO}$ 、 $\text{PbO}$ 、 $\text{ZnO}$ 、 $\text{MgO}$ 、 $\text{B}_2\text{O}_3$ 、 $\text{Al}_2\text{O}_3$ 、 $\text{Y}_2\text{O}_3$ 、 $\text{La}_2\text{O}_3$ 、 $\text{Cr}_2\text{O}_3$ 、 $\text{Bi}_2\text{O}_3$ 、 $\text{Ga}_2\text{O}_3$ 、 $\text{ZrO}_2$ 、 $\text{TiO}_2$ 、 $\text{HfO}_2$ 、 $\text{NbO}_2$ 、 $\text{MoO}_3$ 、 $\text{WO}_3$ 、 $\text{V}_2\text{O}_5$  からなる群から選択される少なくとも1種、及び、 $\text{SiO}_2$  を含む常誘電体材料、或いは、 $\text{SiO}_2$  及び  $\text{GeO}_2$  を含む常誘電体材料からなることができる。

前記常誘電体材料は、

$\text{CaSiO}_3$ 、 $\text{BaSiO}_3$ 、 $\text{PbSiO}_3$ 、 $\text{ZnSiO}_3$ 、 $\text{MgSiO}_3$ 、 $\text{B}_2\text{SiO}_5$ 、 $\text{Al}_2\text{SiO}_5$ 、 $\text{Y}_2\text{SiO}_5$ 、 $\text{La}_2\text{SiO}_5$ 、 $\text{Cr}_2\text{SiO}_5$ 、 $\text{Bi}_2\text{SiO}_5$ 、 $\text{Ga}_2\text{SiO}_5$ 、 $\text{ZrSiO}_4$ 、 $\text{TiSiO}_4$ 、 $\text{HfSiO}_4$ 、 $\text{NbSiO}_4$ 、 $\text{MoSiO}_5$ 、 $\text{WSiO}_5$ 、 $\text{V}_2\text{SiO}_7$  からなる群から選択される少なくとも1種からなる酸素四面体構造を有する層状化合物、或いは

$\text{CaSiO}_3$ 、 $\text{BaSiO}_3$ 、 $\text{PbSiO}_3$ 、 $\text{ZnSiO}_3$ 、 $\text{MgSiO}_3$ 、 $\text{B}_2\text{SiO}_5$ 、 $\text{Al}_2\text{SiO}_5$ 、 $\text{Y}_2\text{SiO}_5$ 、 $\text{La}_2\text{SiO}_5$ 、 $\text{Cr}_2\text{SiO}_5$ 、 $\text{Bi}_2\text{SiO}_5$ 、 $\text{Ga}_2\text{SiO}_5$ 、 $\text{ZrSiO}_4$ 、 $\text{TiSiO}_4$ 、 $\text{HfSiO}_4$ 、 $\text{NbSiO}_4$ 、 $\text{MoSiO}_5$ 、 $\text{WSiO}_5$ 、 $\text{V}_2\text{SiO}_7$  からなる群から選択される少なくとも1種と、 $\text{CaGeO}_3$ 、 $\text{BaGeO}_3$ 、 $\text{PbGeO}_3$ 、 $\text{ZnGeO}_3$ 、 $\text{MgGeO}_3$ 、 $\text{B}_2\text{GeO}_5$ 、 $\text{Al}_2\text{GeO}_5$ 、 $\text{Y}_2\text{GeO}_5$ 、 $\text{La}_2\text{GeO}_5$ 、 $\text{Cr}_2\text{GeO}_5$ 、 $\text{Bi}_2\text{GeO}_5$ 、 $\text{Ga}_2\text{GeO}_5$ 、 $\text{ZrGeO}_4$ 、 $\text{TiGeO}_4$ 、 $\text{HfGeO}_4$ 、 $\text{NbGeO}_4$ 、 $\text{MoGeO}_5$ 、 $\text{WGeO}_5$ 、 $\text{V}_2\text{GeO}_7$  からなる群から選択される少なくとも1種とからなる、酸素四面体構造を有する層状化合物からなることができる。

前記複合酸化物材料を構成するペロブスカイト、ピスマス層状構造酸化物、超伝導酸化物、タングステンブロンズ構造化合物のBサイトをSi、或いはSi及びGeで置換した酸化物材料を予め錯体重合法を用いて形成することができる。

基体上にDLC(ダイヤモンドライクカーボン)膜を形成し、該DLC膜上に前記複合酸化物材料と前記常誘電体材料とが混在する前記膜を形成することができる。

本発明にかかる誘電体キャパシタは、下部電極と、該下部電極上に形成された、本発明のセラミックスの膜と、該セラミックスの膜上に形成された上部電極とを、含む。

この誘電体キャパシタにおいては、前記セラミックスの少なくとも一部が前記上部電極と前記下部電極との間において連続する柱状構造を有することができる。そして、前記柱状構造を有する部分の径は1nm~50nmの範囲であることができる。

本発明の酸化物強誘電体材料とその薄膜作製技術並びに応用素子において使用することができる基板は、シリコン、ゲルマニウム等の元素半導体、GaAs、ZnSe等の化合物半導体等の半導体基板、Pt等の金属基板、サファイア基板、MgO基板、 $\text{SrTiO}_3$ 、 $\text{BaTiO}_3$ 、ガラス基板等の絶縁性基板等が挙げられる。なかでもシリコン基板が好ましく、更に、シリコン単結晶基板が好ましい。

また基板には、電極が形成されてなるものも当然ながら含まれている。電極は、導電性の材料であれば特に限定されるものではなく、Pt、Ir、Au、Al、Ru等の金属、 $\text{IrO}_2$ 、 $\text{RuO}_2$ 等の酸化物導電体、TiN、TaN等の窒化物導電体等により形成することができる。電極の膜厚は、例えば100~200nm程度が挙げられる。

電極と基板との間には、絶縁層及び接着層等の中間層を形成しても良い。絶縁層は例えば、 $\text{SiO}_2$ 、 $\text{Si}_3\text{N}_4$ 等により形成することができる。また、接着層としては、基板と電極又は絶縁層と電極との接着強度を確保することができるものであれば、その材料は特に限定されるものではなく、例えば、タンタル、チタン等の高融点金属が挙げられる。これらの中間層は、熱酸化法、CVD法、スパッタ法、真空蒸着法、MOCVD法等、種々の方法で形成することができる。

本発明のセラミックスは、誘電体キャパシタ、半導体装置及びその他の各種デバイスに適用できる。

図1は、本発明の製造方法により作製し、かつ後述の電気特性を評価するための高誘電体キャパシタ（以下、「強誘電体キャパシタ」もしくは「高誘電体キャパシタ」という）を示す断面図である。この誘電体キャパシタは、 $n$ 型シリコン基板1の表面に層間絶縁膜としてシリコン熱酸化膜2が形成され、その上に、接着層としてTi膜3、Pt下部電極4、ペロプスカイト型強誘電体材料であるチタン酸バリウムストロンチウムと常誘電体材料である $TiSiO_4$ 及び $BaGeO_3$ との固溶体からなる強誘電体膜（セラミックス）5を形成した後、Pt上部電極6が順次形成されて構成されている。

図37は、本発明の誘電体キャパシタが適用された強誘電体メモリ装置を模式的に示す断面図である。

強誘電体メモリ装置5000は、CMOS領域R1と、このCMOS領域R1上に形成されたキャパシタ領域R2と、を有する。すなわち、CMOS領域R1は、半導体基板1と、この半導体基板1上に形成された素子分離領域2及びMOSトランジスタ3と、層間絶縁層4とを有する。キャパシタ領域R2は、下部電極5、強誘電体膜6及び上部電極7から構成されるキャパシタC100と、下部電極5と接続された配線層8aと、上部電極7と接続された配線層8bと、絶縁層9とを有する。キャパシタC100における強誘電体膜6は、本発明のセラミックスの製造方法により形成されている。MOSトランジスタ3の不純物拡散層3aと、キャパシタ5を構成する下部電極5とは、ポリシリコンまたはタングステンからなるコンタクト層11によって接続されている。

以下、実施の形態に係る多層セラミックス膜の製造例を説明する。

（第1の多層セラミックス膜の製造例）

以下、第1の多層セラミックス膜の製造例を説明する。図39は、第1の多層セラミックス膜の製造プロセスを模式的に示す断面図である。

まず、図39Aに示すように、基体10の上に、塗布法により、強誘電体を生成するための主液層312を形成する。主液層312の材料としては、第2の実施の形態における第1の原料液、第3の実施の形態における第3の原料液を挙げることができる。

次に、主液層312の上に、強誘電体または常誘電体を生成するための副液層322を形成する。なお、副液層322の材料は、主液層312の材料よりも結晶化温度が低いものが選択される。また、副液層322の材料としては、結晶化した後、層状構造を有さない酸化物が生じるような材料が選択される。副液層322の材料としては、主液層312の材料によって異なるが、主液層312を結晶化させるとSBT系の強誘電体が生成される場合には、副液層322の材料は、たとえばBiGeO系、BiSiO系、SrGeO系である。

次に、熱処理をすることにより、図39Cに示すように、主液層312および副液相322を結晶化させて、主結晶層310と副結晶層320とからなるセラミックス膜300を形成する。

第1の多層セラミックス膜の製造例によれば、次の作用効果が奏される。

副液層322は、主液層312に比べて結晶化温度が低い材料が選択されている。このため、結晶化の初期段階において、図39Bに示すように、副液層322は、主液層312に対して優先的に結晶化が進行していく。その結果、副液層322において生じた結晶は、主液層312の結晶化においてシードとして機能する。したがって、主液層312の結晶化は、副液層322側と、基体10側とから進行していくことになる。このため、主液層312における結晶のグレインサイズを小さくすることができる。

また、副液層322の材料として、結晶化した後、層状構造を有さないような酸化物が生じる材料を用いられている。このため、副液層322において、結晶が等方的に結晶成長していく。その結果、表面が平坦な副結晶層320が形成され、セラミックス膜300の表面モフォロジを向上させることができる。

なお、図40Aに示すように、副液層332を、基体10と主液層312との間に介在させて、主結晶層310と副結晶層320、330とからなるセラミックス膜300を形成することもできる。

（第2の多層セラミックス膜の製造例）

10

20

30

40

50

以下、第2の多層セラミックス膜の製造例について説明する。図41は、第2の多層セラミックス膜の製造プロセスを模式的に示す断面図である。

第2の多層セラミックス膜の製造例は、主液層412、432間に、副液層422を介在させている点で、第1の多層セラミックス膜の製造例と異なる。

すなわち、基体10の上に、主液層412、副液層422、主液層432および副液層442を順次積層させる。そして、これらの層を結晶化させることにより、主結晶層410、430および副結晶層420、440とからなるセラミックス膜400を形成する。なお、副液層422、442は、第1の多層セラミックス膜の製造例と同様に、主液層412、442と比べて結晶化温度が低い材料から選択される。

このように主液層412、432間に副液層422を介在させることにより、副液層422において生成した結晶が、主液層412、432における結晶の結晶成長を止めるストッパーとしての役割を果たす。このため、副結晶層420の両サイドにある主結晶層410、430の結晶のグレインサイズを小さくすることができる。

(第3の多層セラミックス膜の製造例)

以下、第2の多層セラミックス膜の製造例について説明する。図42は、第3の多層セラミックス膜の製造プロセスを模式的に示す断面図である。

第3の多層セラミックス膜の製造例は、主液層512の材料が副液層522の材料より結晶化温度の低い材料である点で、第1の多層セラミックス膜の製造例と異なる。

この場合において、主液層512の材料としては、第2の実施の形態における第1の原料液、および、第3の実施の形態における第3の原料液を挙げることができる。主液層512の材料がPZT系の強誘電体を生成するものである場合には、副液層522の材料は、PbWO系、PbMoO系であることができる。

この主液層512および副液層522を結晶化させることにより、表面モフォロジが向上したセラミックス膜を形成することができる。この理由は、次のとおりである。主液層512の材料は副液層522の材料より結晶化温度の低い材料からなる。このため、副液層522の結晶化は、主液層512に対して遅れて進行し、主液層512に基づいて形成された主結晶層510を覆うように、副液層522に基づいて結晶が生成することとなる。そして、この副液層522に基づいて生成した結晶は、層状構造を有していないため、副液層522に基づく結晶は等方的に成長していく。このため、表面が平坦化された副結晶層520が形成される。その結果、セラミックス膜500の表面において凹凸が少なくなることになり、セラミックス膜500の表面モフォロジを向上させることができる。

上記の第1～第3の多層セラミックス膜の製造例において、主液層に基づく結晶粒と、副液層に基づく結晶粒とが、相互に異なる結晶層に拡散している場合がある。また、主液層における構成金属元素が副液層に拡散したり、また、副液層における構成金属元素が主液層に拡散したりする場合がある。このため、主液層に基づいて形成された主結晶層と、副液層に基づいて形成された副結晶層との界面は、明確となっていない場合がある。

なお、結晶化温度は、一般に融点と相関関係がある。すなわち、一方の結晶が他方の結晶よりも結晶化温度が高い場合は、同時に、一方の結晶は他方の結晶よりも融点が高いという関係が一般的に成立している。

(半導体装置)

以下、本発明のセラミックス膜の製造方法により得られたセラミックス膜が適用された半導体装置について説明する。本実施の形態においては、半導体装置として、強誘電体メモリ装置の例を示す。図2は、強誘電体メモリ装置を模式的に示す断面図である。

強誘電体メモリ装置5000は、CMOS領域R1と、このCMOS領域R1上に形成されたキャパシタ領域R2と、を有する。すなわち、CMOS領域R1は、半導体基板1と、この半導体基板1上に形成された素子分離領域2およびMOSトランジスタ3と、層間絶縁層4とを有する。キャパシタ領域R2は、下部電極5、強誘電体膜6および上部電極7から構成されるキャパシタC100と、下部電極5と接続された配線層8aと、上部電極7と接続された配線層8bと、絶縁層9とを有する。キャパシタC100における強誘電体膜6は、本発明のセラミックス膜の製造方法により形成されている。MOSトランジ



スタ 3 の不純物拡散層 3 a と、キャパシタ 5 を構成する下部電極 5 とは、ポリシリコンまたはタンゲステンからなるコンタクト層 1 1 によって接続されている。

本実施の形態においては、強誘電体装置 5 0 0 0 の強誘電体膜 6 は、本発明のセラミックスにより形成されている。このため、強誘電体膜 6 において表面モフォロジが改善されている。その結果、強誘電体膜 6 において表面モフォロジが改善された分だけ、強誘電体膜 6 の厚さを薄くすることができる。したがって、この強誘電体装置 5 0 0 0 によれば、高集積化を図ることができる。

本発明のセラミックスを適用することができる半導体装置は、強誘電体メモリに限定されず、各種半導体装置、たとえば DRAM あるいは M I S 型トランジスタ、M F S 型トランジスタなどに適用することができる。具体的には、本発明のセラミックスは、DRAM のキャパシタにおける誘電体膜あるいは M I S 型、M F S 型トランジスタのゲート絶縁膜に適用することができる。

また、本発明のセラミックスは、半導体装置への適用のみではなく、他の用途、たとえば、アクチュエータに用いる圧電素子の圧電体をはじめとし、光変調器、超音波センサなどに適用することができる。

本発明は、さらに、以下の実施の形態をとることができる。

(第 1 のセラミックスの原料液)

第 1 のセラミックスの原料液は、第 1 の原料液と第 2 の原料液とを混合して使用される原料液である。第 1 のセラミックスの原料液は、熱分解することによりセラミックス膜が得られるような原料液であることができる。第 1 の原料液と、第 2 の原料液とは、生成する材質の種類が異なる関係にある。第 1 及び第 2 の原料液は、たとえば、1) 金属有機化合物 (たとえば金属アルコキシド、金属カルボン酸) や金属無機化合物 (たとえば金属硝酸塩、金属塩化物) を溶媒 (たとえば水、アルコール、エステル、脂肪族炭化水素、芳香族炭化水素、ケトン、エーテル、または、これらの混合物) に溶解させた液、2) 溶媒中で金属化合物を加水分解反応、縮合反応などをさせた液、3) 金属アルコキシドの加水分解により得られるゾル・ゲル液であることができる。

以下、第 1 の原料液と第 2 の原料液とを具体的に説明する。

第 1 の原料液は、B i 系層状ペロブスカイト構造を有する強誘電体を生成するための原料液である。B i 系層状ペロブスカイト構造を有する強誘電体としては、S r B i T a O 系の強誘電体 (たとえば S r B i <sub>2</sub> T a <sub>2</sub> O <sub>9</sub>)、B i L a T i O 系の強誘電体 (たとえば B i <sub>3</sub> . <sub>25</sub> L a <sub>0.75</sub> T i <sub>3</sub> O <sub>12</sub>)、B i T i O 系の強誘電体 (たとえば B i <sub>4</sub> T i <sub>3</sub> O <sub>12</sub>) を挙げることができる。第 1 の原料液には、強誘電体を構成する金属元素が含まれている。この第 1 の原料液に含まれる強誘電体の構成金属元素の量は、所望とする強誘電体の量、及び、所望とする強誘電体中の構成金属元素の原子数の比を考慮して決定される。

第 1 の原料液の具体例としては、S r B i T a O 系の強誘電体の場合、2-メトキシエタノール中に、ストロンチウムのアルコキシド、ビスマスのアルコキシド、タンタルのアルコキシドのそれぞれの溶液を混合した液を挙げることができる。なお、第 1 の原料液中において、ストロンチウムのアルコキシド、ビスマスのアルコキシド、タンタルのアルコキシドの濃度は、それぞれ、たとえば、0.05 mol/l、0.1 mol/l、1.0 mol/l であることができる。すなわち、第 1 の原料液 1 リットル当たり、0.05 mol の S r B i <sub>2</sub> T a <sub>2</sub> O <sub>9</sub> の強誘電体が生成されるように各濃度を設定することができる。

第 2 の原料液は、A サイトが B i である A B O 系酸化物を生成するための原料液である。A サイトが B i でないと、B i 系層状ペロブスカイト構造の B i が収まるべきサイトに、B i 以外の元素が収まる場合が生じ、強誘電体膜の特性に悪影響を及ぼすことがある。A サイトが B i である A B O 系酸化物としては、B i G e O 系の酸化物 (たとえば B i <sub>4</sub> G e <sub>3</sub> O <sub>12</sub>)、B i M o O 系の酸化物 (B i <sub>2</sub> M o O <sub>6</sub>)、B i V O 系の酸化物 (B i <sub>2</sub> V O <sub>6</sub>)、B i C r O 系の酸化物 (B i <sub>2</sub> C r O <sub>6</sub>)、B i S i O 系の酸化物 (B i <sub>4</sub> S i <sub>3</sub> O <sub>12</sub>)、B i W O 系の酸化物 (B i <sub>4</sub> W <sub>3</sub> O <sub>12</sub>) を挙げることができる。なお、

ABO系酸化物のBサイトの元素を変えることにより、第2の原料液に基づく結晶の結晶化温度を変えることができる。また、ABO系酸化物は、強誘電体であっても、常誘電体であってもよい。上記酸化物は1種または2種以上を併用することができる。

第2の原料液には、ABO系酸化物を構成する金属元素が含まれている。この第2の原料液に含まれるABO系酸化物の構成金属元素の量は、所望とするABO系の酸化物の量、及び、所望とするABO系酸化物中の構成金属元素の原子数の比を考慮して決定される。第2の原料液の具体例としては、BiGeO系の酸化物の場合、2-メトキシエタノール中に、ビスマスのアルコキシド、ゲルマニウムのアルコキシドのそれぞれの溶液を混合した液を挙げることができる。なお、第2の原料液中において、ビスマスのアルコキシド、ゲルマニウムのアルコキシドの濃度は、それぞれ、たとえば、 $0.20 \text{ mol/l}$ 、 $0.15 \text{ mol/l}$ であることができる。すなわち、第2の原料液1リットル当たり、 $0.05 \text{ mol}$ の $\text{Bi}_4\text{Ge}_3\text{O}_{12}$ の酸化物が生成されるように、ビスマスのアルコキシド、ゲルマニウムのアルコキシドの各濃度を設定することができる。

第1の原料液と第2の原料液とは、第1の原料液に基づいて得られる強誘電体と、第2の原料液に基づいて得られるABO系酸化物とのモル比が、 $100:20 \sim 100:100$ となるように混合されることが好ましい。

(セラミックス膜の製造例)

本実施の形態に係るセラミックスの原料液を利用して、たとえば、次のようにしてセラミックス膜を製造することができる。

(a) まず、基体を熱処理をする。この熱処理は、基体の表面の水分を除去するために行われる。熱処理の温度は、たとえば $180^\circ\text{C}$ である。

(b) 次に、セラミックスの原料液を基体の上に塗布し、セラミックス原料体層を形成する。この形成方法としては、スピコート法、ディッピング法、LSMCD法を挙げることができる。

(c) 次に、乾燥熱処理して、セラミックス原料体層における溶媒を蒸発させる。この溶媒の蒸発は、窒素雰囲気下で行うことができる。乾燥熱処理の温度は、たとえば $160^\circ\text{C}$ である。

(d) 次に、セラミックス原料体層を、脱脂熱処理する。この熱処理によって、セラミックス原料体層における有機物を分解させることができる。この有機物の分解は、窒素雰囲気下で行うことができる。この熱処理の温度は、たとえば $260^\circ\text{C}$ である。

(e) 次に、セラミックス原料体層を仮焼結させる。この仮焼結において、結晶核が形成される。仮焼結は、たとえば酸素雰囲気下で、RTAにより行われることができる。

(f) 次に、セラミックス原料体層を焼結させる。この焼結は、たとえば、酸素雰囲気下で、FA (ファーネス) により行うことができる。

なお、工程(a)～(e)を一つのサイクルとして、このサイクルを複数回行ってもよい。

以下、この実施の形態に係るセラミックスの原料液を用いて、セラミックス膜を成膜した場合の作用効果について、説明する。

(1) 第1の原料液のみからなるセラミックスの原料液を焼成して、強誘電体(SBT)膜を形成する場合には、一般に、 $700^\circ\text{C}$ 程度の焼成温度でなければ、強誘電体膜に必要な所望の特性(たとえば残留分極)が得られない。

しかし、第1の原料液と第2の原料液とを混合させた状態で、第1のセラミックスの原料液を焼成し、セラミックス膜を形成する場合には、後述するように、 $500^\circ\text{C}$ 程度の焼成温度でも強誘電体膜に必要な所望の特性を得ることができる。つまり、本実施の形態によれば、より低温度で、所望の特性を有する強誘電体膜を形成することができる。

(2) 第1の原料液に基づいて生成される材質と、第2の原料液に基づいて生成される材質とは、異なる。このため、たとえば、第1の原料液が結晶化する結晶化温度と、第2の原料液が結晶化する結晶化温度とが異なることとなる。その結果、一方の原料液の結晶化を、他方の原料液の結晶化に対して先行させることができる。そして、表面モフォロジが向上したセラミックス膜を形成することができる。

10

20

30

40

50

(1) 上記のセラミックス膜の製造工程を複数回実施して、セラミックス膜を形成することができ、また、上記のセラミックス膜の製造工程と、公知のセラミックスの原料によりセラミックス膜を製造する工程とを組み合わせることでセラミックス膜を形成することができる。

第1の原料液210は、噴霧器230によりメッシュ240に送られる。メッシュ240を通過した第1の原料液210は、ミスト250となり、基体10の上に供給される。また、第2の原料液220も噴霧器232によりメッシュ240に送られ、メッシュ240を通過した第2の原料液220は、ミスト250となり、基体10の上に供給される。こうして、ミスト250が基体10の上に積み重なっていくことにより、原材料体が形成される。ミスト250の粒径は、たとえば10～200nmである。

第1の原料液210及び第2の原料液220を同時に基体10の上に供給した場合には、原材料体は、第1の原料液210に起因する第1のミスト210aと、第2の原料液220に起因する第2のミスト220aとが入りまじった態様をとる。

(第2のセラミックスの原料液)

以下、第3の原料液と第4の原料液とを具体的に説明する。

第3の原料液は、P Z T系の強誘電体を生成するための原料液である。P Z T系の強誘電体としては、 $PbZrTiO_3$ 系の強誘電体（たとえば $Pb_{1-y}Zr_yTi_1-yO_3$ ）、 $PbLaZrTiO_3$ 系の強誘電体（たとえば $Pb_{1-x}La_xZr_yTi_{1-y}O_3$ ）を挙げることができる。第3の原料液には、強誘電体を構成する金属元素が含まれている。この第3の原料液に含まれる強誘電体の構成金属元素の量は、所望とする強誘電体の量、及び、所望とする強誘電体中の構成金属元素の原子数の比を考慮して決定される。

第3の原料液の具体例としては、PbZrTiO系の強誘電体を例にとると、酢酸鉛三水和物、ジルコニウムブトキシド、チタンイソプロポキシドが1-メトキシ-2-プロパノール中に含まれる液を挙げることができる。酢酸鉛三水和物、ジルコニウムブトキシド、チタンイソプロポキシドの使用量は、所望とする強誘電体中の構成金属元素の原子数の比や、所望とする強誘電体の量を考慮して、決定される。

第４の原料液は、ＡサイトがＰｂであるＡＢＯ系酸化物を生成するための原料液である。ＡサイトがＰｂでないと、ＰＺＴ系酸化物のＰｂが収まるべきサイトに、Ｐｂ以外の元素が収まる場合が生じ、強誘電体膜の特性に悪影響を及ぼすことがある。ＡサイトがＰｂであるＡＢＯ系酸化物としては、 $Pb_5Ge_3O_{11}$ 、 $PbMoO_5$ 、 $PbVO_5$ 、 $PbCrO_5$ 、 $PbSi_3O_{11}$ 、 $PbWO_5$ 、 $PbSnO_3$ 、 $PbGeSiO$

系の酸化物 ( $\text{Pb}_5\text{Ge}_2\text{SiO}_{11}$ ) を挙げることができる。これらの酸化物は1種または2種以上を併用できる。なお、ABO系酸化物のBサイトの元素を変えることにより、第2の原料液に基づく結晶の結晶化温度を変えることができる。また、ABO系酸化物は、強誘電体であっても、常誘電体であってもよい。

第4の原料液の具体例としては、 $\text{PbGeO}$ 系の酸化物を例にとると、1-メトキシ-2-プロパノール中に、ゲルマニウムエトキシド及び鉛ブトキシドを溶解した液を挙げることができる。ゲルマニウムエトキシド及び鉛ブトキシドの使用量は、所望とする酸化物の構成金属元素の原子数の比や、所望とする酸化物の量を考慮して、決定される。

第3の原料液と第4の原料液とは、第3の原料液に基づいて得られる強誘電体と、第4の原料液に基づいて得られるABO系酸化物とのモル比が、 $100:20 \sim 100:100$  となるように混合されることが好ましい。

第2のセラミックスの原料液を用いて、第1のセラミックスの原料液の場合と同様にしてセラミックス膜を形成できる。この実施の形態でも第1のセラミックスの原料液の場合と同様な作用効果が得られる。

さらに、本発明を以下の実施例により説明する。

#### (実施例1)

本実施例では、Pt電極上に形成された、 $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$  (BIT)、 $\text{Bi}_{3.3}\text{La}_{0.7}\text{Si}_{0.7}\text{Ti}_{2.25}\text{O}_{12}$  (BLST)、及び $\text{Bi}_{3.3}\text{La}_{0.7}\text{Si}_{0.35}\text{Ge}_{0.35}\text{Ti}_{2.25}\text{O}_{12}$  (BLSGT)の膜について検討を行った。この実施例では、加圧されたポストアニールの工程を含まない。

( $\text{Bi, La}$ )<sub>4</sub>( $\text{Si, Ge, Ti}$ )<sub>3</sub> $\text{O}_{12}$  強誘電体形成用ゾルゲル溶液は、BIT形成用ゾルゲル溶液と $\text{La}_2\text{SiO}_5$  及び $\text{La}_2\text{GeO}_5$  形成用ゾルゲル溶液とを混合して作製した。 $\text{La}_2\text{SiO}_5$  (LSO) 及び $\text{La}_2\text{GeO}_5$  (LGO) は層状触媒酸化物である。

BITゾルゲル溶液1molに対し、LSOを0.2mol添加したものがBLST形成用ゾルゲル溶液であり、BITゾルゲル溶液1molに対し、LSOを0.1mol及びLGOを0.1mol添加したものがBLSGT形成用ゾルゲル溶液である。

基板にはPtを被覆したSi基板 (Pt/Si基板) を用い、上記手順で作製した強誘電体形成用ゾルゲル溶液を用い、成膜方法としてスピコートを用い、以下の条件で、それぞれ膜厚100nmの薄膜を作製した。結晶化は550℃、600℃、650℃で、それぞれ1atm酸素中で20分間行った。

強誘電体薄膜の形成条件；

- (a) スピコート (500rpm 5sec, 4000rpm 20sec)
- (b) 乾燥 (150℃, 2min in air)
- (c) 仮焼成 (400℃, 5min in air)
- (d) 焼成 (結晶化) (550、600、650℃, 20min, RTA in  $\text{O}_2$  at 1atm)

(a), (b), (c) の工程を順次4回繰り返した後、工程(d)を行う。

本実施例で得られた各種強誘電体薄膜のXRDパターンは図2に示すようになった。図2から分かるように $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$  は650℃でさえも常誘電体パイロクロア層がみられ、殆ど結晶化していないが、BLST、BLSGTは触媒酸化物のピークが消失して結晶化している。図2から、BLSTは、(117) 及び(001) からなるランダム配向であり、BLSGTは、図50に示すように(117) 成分を多く含むランダム配向膜であった。

次に、Pt上部電極を形成し、強誘電体キャパシタをそれぞれ作製した。これらのサンプルについて強誘電特性の評価を行った。

各サンプルについてD-Eヒステリシス特性を評価したところ、図3に示す結果が得られた。BITは結晶化がほとんど進んでいないことを反映して強誘電性を示さなかった。BLST及びBLSGTは強誘電体特有のヒステリシスを示した。図3に示すように、BLST及びBLSGT共に分極値 $P_r = 13 \sim 18 \mu\text{C}/\text{cm}^2$  の値を有していた。しかし

ながらBLSTの場合、BLSGTに比べてヒステリシス形状（いわゆる角型）が不十分であった。したがって、触媒酸化物としてLSOとLGOの両者を用いるとLSO単体の場合より優れたヒステリシス特性を有することが確認された。

さらに、BLSGT強誘電体形成用ゾルゲル溶液を用いて2層塗布した後における仮焼成終了時のTEM写真を図43に示す。この時点で膜中に大きな変化が見られた。この段階で $\text{La}_2\text{SiO}_5$ 及び $\text{La}_2\text{GeO}_5$ のみが結晶化していた。図43において、この結晶化部分が白く見えているが、これらは積層界面部分、特にPt電極界面部分に多く存在していた。

また、4層塗布した後、650℃で焼成を行った際の、BLST及び従来のBIT薄膜に対して、下部Pt電極中及びSi基板中（ $\text{SiO}_2$ 熱酸化膜との界面から100μm深い部分）の組成を測定したのが図44である。下部Pt電極中及びSi基板中、共に、BLSTの場合、Pt及びSi元素以外は検出されなかったが、従来のBITの場合、Pt中からは、Ti及びO（酸素）が多量に検出された。このことは、BLSGTにおいても同様であった。

このことは、本発明では、得られた強誘電体は、Pt電極及びSi基板に対して相互拡散が殆ど見られないことを示している。これは、添加した層状触媒酸化物がPt電極の界面部分に多く存在し、拡散防止膜として働いていることを示している。

#### （実施例2）

実施例1で得られた各キャパシタに対し、酸素分圧を1atmより大きくして500℃、30minの加圧アニールを施し、XRDパターン及びリーク特性を評価した。この時のXRDパターン及びリーク電流密度は、図4及び図5のようであった。XRDパターンの評価では、加圧アニールの圧力を1.5atm、5atm、9.9atmとした場合の結果を示す。リーク電流密度の評価では、圧力を1atm（加圧なし）、3atm、6atm、9.9atmとした場合の結果を示す。

図4に示すように、XRDパターンより、BITは加圧することでXRDピークがブロードになる傾向が見られたが、BLSTは圧力の増加と共にXRDピークが高角側にシフトし、XRDピーク強度の増大が起こった。BLSGTでもBLSTと同様の傾向が確認された。このようにピークが高角側にシフトし、かつXRDピーク強度が大きくなることは、ペロブスカイト格子中の酸素欠陥部分が酸化されて、格子欠陥を補填することで、各原子同士の結合力が強まった結果、結合距離が短くなることを示している。すなわち、結合距離が短くなることによりXRDピークが高角側にシフトし、さらには、結晶性自身が向上することによりXRDピーク強度が大きくなる。

図5に示すように、大気圧下で焼成し加圧アニールを行う場合には、リーク電流密度は、BLSTが $10^{-7}\text{A}/\text{cm}^2$ 、BLSGTが $10^{-8}\text{A}/\text{cm}^2$ 、9.9atmで加圧アニールをした強誘電体キャパシタは $10^{-9}\text{A}/\text{cm}^2$ と両者ともにほとんど変わらないリーク特性を示した。このことから、加圧アニールを行うことでBLSTのリーク特性が著しく改変されることが確認された。尚、比較のために作製したBITキャパシタには、加圧前後でリーク特性の改善が全く見られなかった。

そこで、加圧アニール前後の表面モフォロジーを顕微鏡にて比較したところ、図6及び図7のようであった。まず、BITと本発明の方法で形成されたBLST、BLSGTとは大きな差が見られた。本発明によるBLST、BLSGTは、非常に緻密で平滑な表面モフォロジーを有していた。

BLSTの場合、図7に示すように、大気圧で結晶化した後は、結晶粒の大きさがまちまちで全体に粒が細かく、BLSGTと比較して結晶の成長度合いが低いことが一見して分かった。ところが、加圧アニールを行うことで、粒成長が促進され、最終的には、BLST及びBLSGT共に殆ど同様の巨大粒からなる緻密平滑な薄膜と変化していた。

また、加圧アニール前後のBLSTにおける電子線回折におけるディフラクションパターンより、加圧アニールによる粒成長後には、結晶はほとんど単結晶に近づいていることが分かった（図8）。

更に、BLSTにおいて添加したSiの配位数をXPSにより調べた。その結果を図9に

10

20

30

40

50

示す。符号 a で示す曲線は、 $\text{SiO}_2$  における 4 配位の Si ピークを示し、符号 b で示す曲線は、本実施例の BLST における 4 配位の Si ピークを示す。BLST の Si の 2p ピークは、4 配位のピークと異なり、高エネルギー側にシフトしており、BLST の Si の配位数は 6 配位であることが確認された。このことから、Si は、強誘電体中の酸素八面体における B サイトを置換していることが分かった。BLGST についても同様の結果が得られ、Si 及び Ge は強誘電体中の酸素八面体における B サイトを置換していることが分かった。

次に、上記 BLST のキャパシタに対して、耐還元性について検討を行った。すなわち、3% 水素を含む窒素中で  $400^\circ\text{C}$ 、30 min のアニールを施したところ、図 10 に示すようにほとんど変化は見られなかった。本来、強誘電体の結晶はイオン結合性が強い

ため、水素イオンに簡単に還元されてしまうことが知られている。しかしながら、Si、Ge といった共有結合性に富む元素が強誘電体結晶中に入り込むことで、耐還元性が著しく向上した。

以上のように、本発明による強誘電体薄膜は、低温結晶性のシリケート及びゲルマネートの触媒効果により結晶化温度が低減する効果が見られた。また、この効果は Si だけでなく、Si よりイオン半径が大きく、強誘電体の酸素八面体の B サイトを置換しやすい Ge と Si とを同時に使うことにより、各特性がさらに向上することが確認された。

#### (実施例 3)

本実施例では、強誘電体材料 BIT 1 モルに対して、 $\text{Bi}_2\text{SiO}_5$  (BSO) を 0.1 モル ( $R=0.1$ ) から 9 モル ( $R=9$ ) まで変化させた際の特性変化について検討を行った。膜厚は 100 nm 一定として、結晶化温度を  $600^\circ\text{C}$  とし、9.9 気圧の酸素中で  $500^\circ\text{C}$  の加圧アニールを 3 時間施した。以下は実施例 1 と同様にしてキャパシタを得た。これらについて、XRD パターン及び D-E ヒステリシス特性を評価した。その結果を図 11 及び図 12 に示す。

図 11 に示すように、 $0.1 \leq R \leq 1$  の範囲では、XRD パターン上には、BSO のピークは観察されない。また図 12 に示すように、D-E ヒステリシス特性の評価においては  $R=0.1$  から 1 までは、いずれも良好なヒステリシス特性を示し、さらに R (強誘電体材料 1 モルに対する触媒配化物のモル比) の値が増加するに従ってヒステリシス形状が改善した。

一方、図 11 に示すように、 $1 < R \leq 9$  の範囲では、XRD パターン上には、BIT と BSO のピークが同時に観察され、また、BSO の XRD ピーク強度は R の増加と共に増大することを確認した。また、図 13 に示すように、D-E ヒステリシス特性の評価においては、R が 1 を越えると残留分極  $P_r$  の値が減少し、R の増加と共に減少した。しかしながら、ヒステリシス特性は角型性が良好なままであった。

すなわち、 $0.1 \leq R \leq 1$  の範囲では、BSO と BIT が固溶体を形成する。つまり BSO 中の Si が、BIT 中の酸素八面体の B サイト置換に作用する。したがって、BSO の XRD ピークは存在しない。

R が 1 を越えると、膜中には BSO が BIT に対して過剰となり、過剰となった BSO は BSO-BIT 固溶体と共存する。したがって、XRD ピークは両者が混在したものとなる。この際に、得られたヒステリシスは角型性が良好のままであることから、BSO-BIT は、上下電極に挟まれた柱状構造で存在している。すなわち、R が大きくなるにつれて、BSO-BIT 柱の密度に対して BSO 柱の密度が大きくなるために、BSO-BIT 部分に対する BSO 部分の占める割合が大きくなり、その結果残留分極値  $P_r$  が減少する。このことは、本発明では、R を変えることで強誘電体の持つ特性、特に残留分極値を任意に制御できることを示している。

BSO-BIT 固溶体及び BSO が柱状を有することは、図 14 の断面 TEM 写真からも明らかである。R=1 のとき、BSO-BIT 柱の平均径は 50 nm であり、R=5 のとき、BSO-BIT 柱の平均径は 20 nm であり、また R=9 のとき、BSO-BIT 柱の平均径は 1 nm であった。R が 9 を越えると D-E ヒステリシスは確認できなかった。すなわち、このときには、柱状構造が成立しなくなったものと考えられる。

## (実施例 4)

強誘電体 B I T は、強誘電特性を 2 方向に有しており、その特性が異方性の強いことで知られている。a 軸方向へは、飽和分極値  $P_s = 50 \text{ Mc/cm}^2$  を、c 軸方向へは、 $P_s = 4 \text{ Mc/cm}^2$  をそれぞれ有しており、使用目的に応じて配向性を制御することが必要な強誘電体材料である。

そこで、本実施例では、B I T 及び B I T をベースとした本発明による  $\text{Bi}_{3.3}\text{La}_{0.7}\text{Si}_{0.35}\text{Ge}_{0.35}\text{Ti}_{2.25}\text{O}_{12}$  (B L S G T) の成膜を行う際に、P t / S i 基板上に D L C (ダイヤモンドライクカーボン) のアモルファス膜を形成することで、その上部の B L S G T 薄膜の配向性制御を試みた。

はじめに R F 出力 100 W を用いて、D L C 膜を 20 nm 形成したものを基板 1 とする。次に、リチウムイオン源を用いて P t 表面の D L C 薄膜に垂直方向から  $20^\circ$  だけ傾けて、R F パワー 7.5 kW、イオン電流 10 p A で 10 秒間だけリチウムイオンを照射したものを基板 2 とする。更に、基板 2 と同じリチウムイオン源を用いて P t 表面の D L C 薄膜に垂直方向より、R F パワー 7.5 kW、イオン電流 10 p A で 10 秒間だけリチウムイオンを照射したものを基板 3 とする。

次に、上記 3 種類の基板上に、本発明による  $\text{Bi}_{3.3}\text{La}_{0.7}\text{Si}_{0.35}\text{Ge}_{0.35}\text{Ti}_{2.25}\text{O}_{12}$  (B L S G T) の成膜を行った。

ゾルゲル溶液の合成手順を示す。(B i , L a)<sub>4</sub> (S i , G e , T i)<sub>3</sub> O<sub>12</sub> 強誘電体形成用ゾルゲル溶液は、B I T 形成用ゾルゲル溶液と L a<sub>2</sub> S i O<sub>5</sub> (L S O) 及び L a<sub>2</sub> G e O<sub>5</sub> (L G O) 形成用ゾルゲル溶液を混合して作製した。

B I T ゾルゲル溶液 1 m o l に対し、L S O を 0.1 m o l 及び L G O を 0.1 m o l 添加したものが B L S G T 形成用ゾルゲル溶液である。

基板には上記 3 種類の D L C 膜で被覆された P t / S i 基板を用い、上記手順で作製した強誘電体形成用ゾルゲル溶液を用いて以下の成膜条件により、それぞれ膜厚 100 nm の薄膜を作製した。結晶化は 550℃で、それぞれ 1 a t m の酸素中で 20 分間行った。

[強誘電体薄膜の形成条件]

(a) スピンコート (500 r p m 5 s e c , 4000 r p m 20 s e c )

(b) 乾燥 (150℃, 2 m i n i n a i r )

(c) 仮焼成 (400℃, 5 m i n i n a i r )

(d) 焼成 (結晶化) (550℃, 20 m i n , R T A i n O<sub>2</sub> a t 1 a t m )

(a), (b), (c) の工程を順次 4 回繰り返した後、工程 (d) を行う。

このようにして得られた 3 種の強誘電体薄膜の X R D パターンは図 15 に示すようになった。図 15 から分かるように、基板 1 を用いた場合、完全 c 軸配向膜が得られ、基板 2 の場合、完全 a 軸配向膜が得られ、さらに基板 3 の場合、完全 (117) 配向膜が得られる。このことから、D L C の炭素 2 重結合をなんらかの手段を用いて適度に切断することで、未反応手を任意の密度で任意の方向に形成でき、この上にセラミックス薄膜を形成することで、任意方向に配向したセラミックス薄膜を形成できることが分かる。尚、本実施例において D L C の炭素 2 重結合を適度に切断する方法であれば、それはリチウムイオン源に限定されず他の手段を用いることができる。

また、本発明はシリケート及びゲルマネート触媒を用いた薄膜形成法であり、触媒の機能の一つに残留炭素が少ないことが知られており、D L C をバッファ層に用いた本実施例においても残留炭素は非常に少なく、この方法は、本発明による強誘電体薄膜と同時に用いたときに、最大の効果が得られることになる。

## (実施例 5)

本実施例では、B I T 及び B I T 以外の強誘電体材料の S r B i<sub>2</sub> T a<sub>2</sub> O<sub>9</sub> (S B T)、P b Z r<sub>0.52</sub> T i<sub>0.48</sub> O<sub>3</sub> (P Z T) に、L a<sub>2</sub> S i O<sub>5</sub>、L a<sub>2</sub> G e O<sub>5</sub> 以外の層状触媒化合物を添加した場合の特性について検討を行った。これまでに述べてきたように、本発明はシリケートとゲルマネートを同時に用いることが最も効果的である。従って本実施例では、両者をモル比 1 : 1 で用いている。層状触媒化合物としては、M g S i O<sub>3</sub> (M S O) + M g G e O<sub>3</sub> (M G O)、A l<sub>2</sub> S i O<sub>5</sub> (A S O) + A l<sub>2</sub> G e O

10

20

30

40

50

$\text{La}_2\text{SiO}_5$  (LSO) +  $\text{La}_2\text{GeO}_5$  (LGO)、 $\text{HfSiO}_4$  (HSO) +  $\text{HfGeO}_4$  (HGO)、 $\text{NbSiO}_4$  (NSO) +  $\text{NbGeO}_4$  (NGO)、 $\text{MoSiO}_5$  (MoSO) +  $\text{MoGeO}_5$  (MoGO)、 $\text{WSiO}_5$  (WSO) +  $\text{V}_2\text{GeO}_7$  (VGO) 及び  $\text{V}_2\text{SiO}_7$  (VSO) +  $\text{V}_2\text{GeO}_7$  (VGO) の組み合わせを用いた。

各触媒化合物の添加量は、各強誘電体材料 1 モルに対して以下のとおりとした。BIT に対しては 0.8 モル、SBT に対しては 0.66 モル、PZT に対しては 0.2 モルとした。膜厚は全て 70 nm とし、結晶化温度は、それぞれ BIT が 600℃、SBT が 650℃、PZT が 550℃ とした。その他の成膜条件は実施例 1 と同様にしてキャパシタを形成した。

得られたサンプルの D-E ヒステリシス特性は、図 16 (BIT)、図 17 (SBT) 及び図 18 (PZT) に示したように良好であり、本実施例の層状触媒化合物を用いた場合も、良好な強誘電特性を引き出すことが可能であった。なお、図 16 A は本発明の実施例のデータであり、図 16 B は後述する比較例のデータである。

Bi 系層状強誘電体材料の場合、特に固相反応を用いたバルク作製において、多価イオンの V、W 等を酸素八面体の A サイトに導入することで、酸素欠損を補填することができることは公知であるが、スピコート法を用いた場合は、W や V をゾルゲル溶液中に添加しても、固相反応の場合のようにはいかなかった。それは、固相反応の場合、強誘電体バルクを作製するときに 1000℃ 以上の高温で結晶化させることができるためである。しかしながら、スピコート法による薄膜作製の場合は、予め素子の下部電極から下の部分を作り込んであり、下部電極上に直接強誘電体膜を形成する必要があるため、そのためあまり高温で強誘電体膜を形成することができない。この場合、例えば 650℃ 以下で強誘電体を形成することが要求される。

図 16 B に示すように、ゾルゲル法で V の添加を試みた比較例では、良好な特性は得られなかった。これは、V が酸素八面体格子中に導入できておらず、低誘電率層として分離してしまったためと考えられる。

一方、図 16 A に示すように、本発明による、層状触媒化合物  $\text{V}_2\text{SiO}_7 + \text{V}_2\text{GeO}_7$  (VSO + VGO) 等を用いた場合は、バルクの値に匹敵する良好な強誘電特性を引き出すことができた。

#### (実施例 6)

本実施例では、 $(\text{Bi}_2\text{O}_2)^{2+} (\text{A}_{m-1}\text{B}_m\text{O}_{3m+1})^{2-}$  (式中、A は Li、Na、K、Rb、Pb、Ca、Sr、Ba、Bi、La、Hf からなる群から選択される少なくとも 1 種、B は Ru、Fe、Ti、Zr、Nb、Ta、V、W 及び Mo からなる群から選択される少なくとも 1 種、m は 5 以下自然数である。) のうち、 $m=4$  の  $\text{CaBi}_4\text{Ti}_4\text{O}_{15}$  について検討を行った。膜厚は 100 nm とし、結晶化温度は 650℃、30 min とした。その他の成膜条件は実施例 1 と同様である。その後、他の実施例と同様、上部 Pt 電極を蒸着で形成した後、1.5 気圧の酸素中で 500℃、30 min の加圧アニールを行った。

原料のゾルゲル溶液としては、 $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$  形成用ゾルゲル溶液、及び層状触媒化合物  $\text{CaSiO}_3$  と  $\text{CaGeO}_3$  のゾルゲル混合溶液 (モル比) = 1 : 1 を 1 : 1 で添加したものを用いた。すなわち、 $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12} + 0.5\text{CaSiO}_3 + 0.5\text{CaGeO}_3 = \text{CaBi}_4\text{Ti}_3\text{Si}_{0.5}\text{Ge}_{0.5}\text{O}_{15}$  からなる強誘電体膜を有するキャパシタを作製した。このサンプルについて D-E ヒステリシス特性を求めた。その結果を図 19 に示す。これまで、この強誘電体材料について良好な強誘電特性が得られたという報告を確認していなかったが、本発明を用いることで、図 19 に示す良好な強誘電特性を確認した。

#### (実施例 7)

本実施例ではペロブスカイト構造以外の強誘電体材料について、本発明の優位性の検討を行った。タングステンプロズ構造を持つ  $\text{Sr}_2(\text{Ta}_{0.5}\text{Nb}_{0.5})_2\text{O}_7$  (STN) 薄膜の形成を行った。この強誘電体材料は残留分極が小さく強誘電体ゲートラン

10

20

30

40

50



ジスタへの応用が期待される強誘電体材料であるが、通常950℃程度の高い結晶化温度を必要とし、このことが本材料の実用化を阻んでいる。

我々は、以下の条件を用いて成膜を行った。ゾルゲル溶液としては、 $\text{SrTaO}_3$  高誘電体薄膜形成用ゾルゲル溶液、 $\text{SrO}_2$  酸化物形成用ゾルゲル溶液、 $\text{NbSiO}_4$  及び  $\text{NbGeO}_4$  層状触媒化合物形成用ゾルゲル溶液を用いた。

$\text{SrTaO}_3$  高誘電体薄膜形成用ゾルゲル溶液、及び  $\text{SrO}_2$  酸化物形成用ゾルゲル溶液を1:1の割合で混合した溶液に対し、 $\text{NbSiO}_4$  及び  $\text{NbGeO}_4$  をモル比で1:1の割合で混合した溶液を、2:1の割合で混合し、最終的に  $\text{Sr}_{2/5}(\text{Ta}_{0.5}\text{Nb}_{0.25}\text{Si}_{0.125}\text{Ge}_{0.125})_2\text{O}_7$  が得られるような原料溶液とした。次に  $\text{Pt/Ti/SiO}_2/\text{Si}$  基板を用い、上記ゾルゲル溶液を用いて、スピコート法で薄膜形成を行った。膜厚は50nmとした。結晶化は、酸素雰囲気中で650℃、60minの条件で行い、ついで上部Pt電極を形成した。しかしながら、強誘電性を確認することはできなかった。

そこで、ポストアニールとして9.9気圧の酸素中で650℃の加圧アニールを3時間施した。この結果、良好な結晶性を確認すると共に、図20に示す良好な強誘電特性を確認した。本材料は、はじめに述べたように、非常に結晶化温度が高いことが公知となっているが、本発明によるシリケートとゲルマネートの混合触媒及び酸素雰囲気中の加圧アニールを施すことで、実用範囲の温度プロセスで良好な特性を得ることができた。

#### (実施例8)

本実施例においては、強誘電体ではなく  $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_3\text{O}_x$  ( $\text{Bi}2223$ ) 超伝導酸化物材料の薄膜化の検討を行った。層状触媒化合物としては、 $\text{Bi}_2\text{SiO}_5$  ( $\text{BSO}$ ) 及び  $\text{Bi}_2\text{GeO}_5$  ( $\text{BGO}$ ) をモル比で2:1の割合で使用した。

$\text{Bi}2223$  ゾルゲル溶液に対し、モル比で2:1の  $\text{BSO} + \text{BGO}$  混合ゾルゲル溶液を混合し、原料溶液とした。次に  $\text{Pt/Ti/SiO}_2/\text{Si}$  基板を用い、上記ゾルゲル溶液を用いて以下の条件により、スピコート法で膜厚が50nmの薄膜を形成した。結晶化は、酸素中で700℃、1minという条件で行い、その後、9.9気圧の加圧酸素中で700℃、5minの加圧アニールを施した。その後、X線回折を用いて膜の結晶性を確認した。同時に非常に良好な表面モフォロジーを有していた。

この結果、得られた膜厚15nmの薄膜は、図21に示すように  $\text{Bi}2223$  単一相からなる良好な結晶膜であった。

このように本発明は、強誘電体のみならず、ペロブスカイト型高誘電体、Bi系超伝導材料  $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_3\text{O}_x$  ( $\text{Bi}2223$ )、あるいは触媒物質を工夫して用いることで、結晶系を問わず、あらゆる酸化物材料の薄膜化に用いることが可能と考えられる。

#### (実施例9)

本実施例においては、強誘電体ではなく  $\text{Ba}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{TiO}_3$  ( $\text{BST}$ ) ペロブスカイト型高誘電体材料に  $\text{TiSiO}_4$  及び  $\text{BaGeO}_3$  常誘電体材料を混合し、MOCVD法を用いて薄膜化の検討を行った。

$\text{BST}$  は次世代DRAMの  $\text{SiO}_2$  に代わるゲート酸化膜材料として期待され、ここ10年以上研究が続けられてきたが、本来の高い比誘電率を保持したまま、20nm以下に薄膜化ができた例があまりなく、未だ実用化されていない。

$\text{BST}$  ゾルゲル溶液1molに対し、 $\text{BaSiO}_3$  ゾルゲル溶液を0.25mol、 $\text{TiSiO}_4$  を0.25mol、の割合で混合し、原料溶液とした。次に  $\text{Pt/Ti/SiO}_2/\text{Si}$  基板を用い、上記ゾルゲル溶液を用い、図22のMOCVD装置を用いて、以下の成膜条件により、MOCVD法で膜厚が20nmの薄膜を形成した。

図22に示すMOCVD装置は、MOCVDが行われるためのチャンバ20を有する。チャンバ20は、膜が形成される基板S10を載置する支持台22と、この支持台22内に設けられたヒータ24と、支持台22上の基板S10に向けて原料ガスを供給するためのノズル26とを有する。ノズル26には、配管を介して第1、第2原料供給部30、34が接続されている。第1原料供給部30には、 $\text{BST}$  形成用ゲル原料が収容され、第2原

料供給部 34 には、TSO-BGO 形成用ゲルが収容されている。第 1 原料供給部 30 は、配管 31 によってノズル 26 と接続されている。第 1 原料供給部 30 内の原料は、ヘリウムを用いたキャリアガスによってノズル 26 に供給される。同様に、第 2 原料供給部 34 は、配管 35 によってノズル 26 と接続されている。第 2 原料供給部 34 内の原料は、ヘリウムを用いたキャリアガスによってノズル 26 に供給される。また、配管 36 を介して酸素ガスがノズル 26 に供給され、配管 38 を介してヘリウムガスがノズル 26 に供給される。そして、本実施例では、ノズル 26 からチャンバ 20 内に供給されるガスの温度が低下することを防ぐために、恒温槽 40 を有する。この恒温槽 40 内に配管 31, 35, 36, 38 を通すことにより、各配管を通るガスの温度を最適に設定することができる。また、各配管 31, 35, 36, 38 は、ヒータによって加熱されることができる。図 22 中の符号 32 は、マスフローコントローラを示す。

10

以下に、本実施例で検討した誘電体薄膜素子の製造方法について説明する。

まず、n 型シリコン基板の表面を、1000℃で熱酸化することにより膜厚が 200 nm のシリコン熱酸化膜を形成する。このシリコン熱酸化膜上に、膜厚 30 nm の Ti 膜と膜厚 200 nm の Pt 膜をそれぞれスパッタ法により形成し、これを高誘電体薄膜形成基板として用いた。

次に、この基板の上に、本発明によるチタン酸バリウムストロンチウム  $\text{Ba}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{TiO}_3$  (BST) ペロブスカイト型高誘電体材料と、チタンシリケート  $\text{TiSiO}_4$  (TSO) 及びバリウムゲルマネート  $\text{BaGeO}_3$  (BGO) の常誘電体材料の混合薄膜 (TSO-BGO-BST) を前記 MOCVD 装置を用いて形成する工程を説明する。

20

MOCVD 法は、目的の酸化物の金属元素を含んだ有機金属原料を種々の方法を用いて気化させ、得られた有機金属蒸気をアルゴン、ヘリウム等のキャリアガスを用いて、成膜チャンバー内で加熱保持された基板上で酸素等の酸化ガスと共に熱分解し結晶化させることで目的の酸化物薄膜を得る方法である。我々は、有機金属原料を、錯体重合法により作製した。ここで重要なことは、原料ガスから熱を奪うことのないように、酸化ガスを恒温槽によって予め温めておくことである。

錯体重合法とは、金属硝酸塩を水に溶かし、たとえばクエン酸を加えて金属クエン酸錯体をつくり、そこにエチレングリコールを加えエステル重合させてゲルを得る方法である。

我々は、この方法で BST 及び TSO-BGO 形成用ゲルを得た。

詳細には、BST 形成用出発原料として、水溶性の酢酸バリウム、酢酸ストロンチウム、シトラートペルオキシチタン酸アンモニウムを用いた。上記原料を水に溶かす。ここに、有機添加物としてクエン酸を加え、攪拌し、約 200℃で加熱して、均質なゲルを得た。この過程で沈殿物が生成されずに透明なゲルを得られれば、原料の金属イオンがミクロに混合されたとみなすことができる。このためには、クエン酸のモル数/総金属イオンのモル数  $\geq 5$  とすることで沈殿物の発生を防止することができた。

30

同様の手順で TSO-BGO 形成用ゲルを得た。この時に使用した出発原料として、酢酸ビスマス、シトラートペルオキシチタン酸アンモニウム、酢酸けい素、テトラエチルゲルマニウムを用いた。

この 2 種類のゲルをバブリング法によって気化させた後、He キャリアガスを用いて、予め恒温槽中で暖めた酸素ガスと共にチャンバー内に導入し、400℃に加熱保持した前記基板上で酸化物薄膜を形成した。反応圧力は 5 Torr とした。この際に本発明の混合薄膜を形成するために、TSO 原料ガスを 5 秒間流し、続けて BGO 原料ガスを 5 秒間流し、更に BST 原料ガスを 5 秒間流すといったサイクルを 10 回繰り返すことで 20 nm 膜厚の TSO-BGO-BST 薄膜を得た。

40

得られた混合薄膜上に上部 Pt 電極 (直径: 100  $\mu\text{m}$   $\phi$ 、膜厚: 100 nm) を蒸着により形成し、キャパシタを形成した後、9.9 気圧酸素中で 3 時間の加圧アニールを施した。

加圧アニール後の XRD パターンは、図 23 に示した通りである。加圧前は、常誘電体材料のみの結晶化ピークが現れていたが、加圧後は、BST からの反射ピークのみとなり、常誘電体の構成元素が BST 結晶中に取り込まれたことを意味している。

50

この時、得られた膜厚 20 nm の薄膜は図 24 の TEM 像より非常に良好な結晶膜となっていることが確認できた。また、比誘電率及び誘電損失 ( $\tan \delta$ ) に関する電気特性は、図 25 のようであった。その結果、比誘電率は約 600 とバルク並みの値が得られた。また、Q-E 特性及びリーク電流特性は、図 26 及び図 27 に示すように、2 V 印加で約  $50 \mu\text{C}/\text{cm}^2$  を示し、耐圧は 3 V 以上であった。また、加圧アニール前に比べて加圧アニール後のサンプルのリーク電流特性が著しく向上した。

#### (実施例 10)

次に超臨界流体による薄膜形成装置を用いて、厚さ 20 nm の TSO-BGO-BST 薄膜を形成した。該超臨界流体を用いた LSMCD 装置は、図 28 に示すように、超臨界状態の流体の二酸化炭素 ( $\text{CO}_2$ ) を供給する流体供給手段 110 と、目的とする金属酸化物の構成元素からなる縮重合体からなる成膜原料が収納された成膜原料容器 100 と、アルコールが収容されたアルコール容器 80 と、これら流体供給手段 110、成膜原料容器 100 及びアルコール容器 80 にそれぞれ接続された混合器であって上記二酸化炭素、成膜原料及びアルコール (メタノール又はエタノール) を混合して原料流体を形成する混合器 70 と、この混合器 70 に接続されたノズルであって成膜チャンバー 90 に配置され原料流体を噴霧供給するノズル 92 と、成膜チャンバー 90 内に収容された、基板 S10 を保持する基板ホルダー 94 とを有する。また、混合器 70 は加熱手段 120 により所定の温度に設定されている。図 28 において、符号 96 は基板ホルダー 94 を加熱するためのヒーターであり、符号 98 はノズル 92 あるいは基板ホルダー 94 に振動を与えるための超音波振動子であり、符号 97 は圧力計であり、符号 102 はマスフローコントローラである。

この LSMCD 法においては、縮重合体とアルコールを混合し、この混合物と超臨界状態の流体又は液体とを混合して原料流体を形成し、この原料流体を基板表面に供給することで基板上に薄膜を成膜することができる。

実際の TSO-BGO-BST 薄膜の形成手順を以下に示す。

金属酸化物の構成元素からなる縮重合体には、実施例 9 の MOCVD 法で用いた BST 及び TSO-BGO 形成用ゲルを用いた。上記 2 種類のゲルを混合器中で混合し、TSO-BGO-BST 形成用ゲルとし、ここにエタノールを加えて、粘度調整を行った後、超臨界状態の  $\text{CO}_2$  を添加した。この時、TSO-BGO-BST 形成用ゲルとエタノール及び超臨界  $\text{CO}_2$  の混合モル比率は、TSO-BGO-BST : エタノール : 超臨界  $\text{CO}_2$  = 1 : 1 : 1 とした。混合後の一回当たりの塗布量は  $50 \mu\text{l}$  であった。

上記、TSO-BGO-BST 形成用ゲル、エタノール及び超臨界  $\text{CO}_2$  の混合流体を成膜チャンバー 1 内に配置されたノズル 5 を通して、基板 3 上に塗布した。

この後、乾燥 (大気中、150℃、2 分間)、仮焼成 (大気中、400℃、5 分間) 工程を経て、再度、塗布、乾燥、仮焼成と繰り返した後、9.9 気圧酸素中で 450℃、30 分間の加圧アニールを施した。この後、薄膜上に上部 Pt 電極 (直径:  $100 \mu\text{m}$ 、膜厚: 100 nm) を蒸着により形成しキャパシタを得た。このキャパシタ、強誘電特性を評価したところ、図 29 に示す特性を得た。

この時、比誘電率は 500 というもので、良好な誘電特性であるものの、MOCVD 法と比較して、若干劣るものであった。そこで上記キャパシタに対し、再度、9.9 気圧の酸素中で 450℃、30 分間の加圧ポストアニールを施したところ、比誘電率 600 が得られた。このことは、加圧ポストアニールによって、上部 Pt 電極と薄膜との界面状態が改善されたことによるものである。

このように、加圧アニールは、上部電極形成前でも十分な効果はあるが、電極との界面の形成を考えると、電極形成後が特に効果的であった。

#### (実施例 11)

スパッタリング装置には、例えば図 30 の高周波マグネトロンスパッタ装置を用いた。このスパッタ装置は、公知であり、チャンバー 50 内に、対向するアノード 52 とカソード 54 とを有する。カソード 54 上には、スパッタターゲット 55 が設けられている。アノード 52 とカソード 54 との間には、膜が形成される基板 S10 を支持する支持台 56 が

設けられている。また、カソード54と支持台56との間には、シャッター58が設けられている。

本発明において使用した焼結体スパッタターゲットは以下の手順で作製した。 $\text{Bi}_2\text{SiO}_5$ 形成用ゾルゲル溶液と $\text{Bi}_2\text{GeO}_5$ 形成用ゾルゲル溶液との混合溶液中に10%  $\text{Bi}$ 過剰のSBTターゲット(ターゲット密度50%)を浸漬した後、大気中、150℃で乾燥を行い、これを5回繰り返した後、最後に大気中で450℃、10minの熱処理を行い、図31のBSO-BGO-SBTターゲットを作製した。また、特性比較用に用%  $\text{Bi}$ 過剰のSBTターゲット(ターゲット密度95%)を用意した。

成膜用基板には2cm×2cm□のPt/Ti/SiO<sub>2</sub>/Si基板を用いた。下記の成膜条件を用いて、BSO-BGO-SBT及びSBT薄膜の形成を行った後、上部電極として直径100μmφの膜厚100nmのPtを蒸着形成して、キャパシタのサンプルを得た。

スパッタリング条件

高周波出力: 200W

スパッタガス: Ar:O<sub>2</sub>=10:1

スパッタガス圧力: 15Pa

ターゲット-基板間距離: 50mm

基板温度: 650℃

スパッタ時間: 10min

得られた100nm膜厚BSO-BGO-SBT薄膜のXRDパターンは、図32のようであった。いわゆる $\text{SrBi}_2\text{Ta}_2\text{O}_9$ のランダム配向膜が得られたことが分かる。比較のために作製したSBT薄膜のXRDパターンと比較しても、まったく $\text{Bi}_2\text{SiO}_5$ 及び $\text{Bi}_2\text{GeO}_5$ のピークは含まれていないことが分かる。

次に膜断面のTEM像を比較したものが図33である。両者の断面モフォロジーには大きな違いがあることが分かった。本発明によるBSO-BGO-SBTターゲットを用いて作製したBSO-BGO-SBT薄膜は柱状結晶からなり、それぞれが非常に密であることが分かった。

次に、サンプルのD-Eヒステリシス特性を評価したところ、従来のSBT薄膜の場合、低い密度を反映して、この膜厚ではリーク電流が大きすぎるため、強誘電性ヒステリシスは確認できなかった。

本発明による、BSO-BGO-SBT薄膜の場合、リーキーではあるものの、図34に示した強誘電性ヒステリシスを確認することができた。

次に、上述したBSO-BGO-SBTからなるセラミックス膜を有するキャパシタに9.9気圧の酸素中で3時間の加圧アニールを施したところ、図34に示すヒステリシスより良好な強誘電性ヒステリシスを得た。

(実施例12)

本実施例では、本発明によるBSO-BITセラミックス薄膜を固相法により作製した。初めに従来の固相法を用いてBSO-BIT(モル比 $R=\text{BSO}/\text{BIT}=0.2/0.8$ )セラミックスを作製した。

出発原料として $\text{Bi}_2\text{O}_3$ 、 $\text{TiO}_2$ 、Si(全て粉末)を、所望の組成( $\text{Bi}:\text{Ti}:\text{Si}=1:2.5:0.5$ )になるように調合した。直示天秤で秤量した各原料はポリエチレンボットにめのう石とアセトンとを共に入れ、約10時間ボールミルによって混合した。十分に混合した後、混合物をホーロー引きバットへ取り出し、乾燥器にて乾燥し、さらに金型を用いて約800kg/cm<sup>2</sup>の圧力で円柱状に成型した。次に、これらの成型物をアルミナルツボに入れ850℃で二時間仮焼を行った。仮焼後、アルミナ乳鉢を用いて粉砕し、試料作製の原料粉末とした。

原料粉末を少量のポリビニルアルコール(バインダ)と共にともに、金型を用いて約800kg/cm<sup>2</sup>の圧力で再度円柱状に成型した。次に酸化炉中にて500℃で2時間保持して、バインダを除去した後、200℃/hで昇温し、1100℃で2時間保持した後、自然放冷し直径10mm、厚さ1mmの円柱状BSO-BITセラミックスを作製したと

ころ、円柱は崩壊し、粉末状で得られたのみであった。また、粉末の色が部分的に黒色、部分的に灰色と固相反応が進まなかったことが示唆された。

そこで、本実施例では、 $\text{Bi}_2\text{O}_3$  に  $(\text{CH}_3)_2\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_2$  (液体) を混合し、所望の組成 ( $\text{Bi}:\text{Si}=2:1$ ) になるように調合した。直示天秤で秤量した各原料はポリエチレンポットにめのう石とアセトンと共に入れ、約10時間ボールミルによって混合した。十分混合した後、混合物をホーロー引きバットへ取り出し、乾燥器にて乾燥し、さらに金型を用いて約  $800\text{ kg/cm}^2$  の圧力で円柱状に成型した。次に、これらの成型物をアルミナルツボに入れ  $850^\circ\text{C}$  で二時間仮焼を行った。仮焼後、アルミナ乳鉢を用いて粉碎し、試料作製用の  $\text{Bi}_2\text{SiO}_5$  (BSO) 原料粉末とした。次に、 $\text{Bi}_2\text{O}_3$  と  $\text{TiO}_2$  を混合し、所望の組成 ( $\text{Bi}:\text{Si}=4:3$ ) になるように調合した。直示天秤で秤量した各原料はポリエチレンポットにめのう石とアセトンとを共に入れ、約10時間ボールミルによって混合した。十分混合した後、混合物をホーロー引きバットへ取り出し、乾燥器にて乾燥し、金型を用いて約  $800\text{ kg/cm}^2$  の圧力で円柱状に成型した。次に、これらの成型物をアルミナルツボに入れ  $850^\circ\text{C}$  で二時間仮焼を行った。仮焼後、アルミナ乳鉢を用いて粉碎し、BIT試料作製用のBIT原料粉末とした。

次に、試料作製用の  $\text{Bi}_2\text{SiO}_5$  原料粉末及びBIT原料粉末をポリビニルアルコール(バインダ)と共に混合した後、金型を用いて約  $800\text{ kg/cm}^2$  の圧力で再度円柱状に成型した。次に、成型物を酸化炉中で  $500^\circ\text{C}$  で2時間保持して、バインダを除去した後、 $200^\circ\text{C/h}$  で昇温し、 $950^\circ\text{C}$  で2時間保持した後、自然放冷し直径10mm、厚さ1mmの円柱状BSO-BITセラミックスを作製したところ、良好な円柱状BSO-BITセラミックスを得た。このセラミックスは、全体が緻密で黒色一色であり、固相反応が良好に促進されたことが分かった。

このセラミックスのXRDパターンを図35に示す。図35では、BITのみのランダムピークが得られ、BSOに起因するピークはみられなかった。したがって、本実施例では、BSO-BITの良好な固溶体を得られたことを確認した。

次に、得られた円柱状のセラミックスの上下に直径1mmΦで厚さ300nmのPt電極をそれぞれ形成し、キャパシタのサンプルを得た。このサンプルについて強誘電特性を評価したところ、図36に示す良好な強誘電性ヒステリシスが得られた。

#### 【図面の簡単な説明】

図1は、本発明による高誘電体薄膜を用いて作製した高、強誘電体薄膜キャパシタを示す断面図である。

図2は、本発明によるSiを含む強誘電体BITのXRDパターンである。

図3は、本発明によるSi或いはSi及びGeを含む強誘電体BITのD-Eヒステリシス特性である。

図4は、本発明によるSi或いはSi及びGeを含む強誘電体BITを用いた強誘電体キャパシタに対して、酸素分圧を2から9.9atmと変化させて  $500^\circ\text{C}$ 、30minの加圧アニールを施した後のXRDパターンである。

図5は、本発明によるSi或いはSi及びGeを含む強誘電体BITを用いた強誘電体キャパシタに対して、酸素分圧を2から9.9atmと変化させて  $500^\circ\text{C}$ 、30minの加圧アニールを施した後のリーク特性である。

図6は、従来の、BITと本発明によるBLST薄膜の加圧アニール前後の表面モフォロジーである。

図7は、本発明によるBLST、BLSGT薄膜の加圧アニール前後の表面モフォロジーである。

図8は、加圧アニール前後のBLSTにおける電子線回折におけるディフラクションパターンである。

図9は、加圧アニール前後のBLSTにおけるXPS回折パターンである。

図10は、加圧アニール後のBLSTキャパシタの耐還元性を示す図である。

図11は、強誘電体1モルに対して、常誘電体のモル数を変化させた場合の、XRDパターンである。

10

20

30

40

50

図12は、強誘電体1モルに対して、常誘電体のモル数が $0.1 \leq R \leq 1$ の範囲にある場合の、ヒステリシス特性である。

図13は、強誘電体1モルに対して、常誘電体のモル数が $1 < R \leq 9$ の範囲にある場合の、ヒステリシス特性である。

図14は、加圧アニールの圧力を変化させた場合の、強誘電体薄膜のTEM断面像である。

図15は、本発明による強誘電体BLSGT薄膜にDLC（ダイヤモンドライクカーボン）バッファ層を使用した際の、膜配向性を示すXRDパターンである。

図16は、強誘電体BITに各種触媒化合物を混合して作製した強誘電体キャパシタのヒステリシス特性である。

図17は、強誘電体SBTに各種触媒化合物を混合して作製した強誘電体キャパシタのヒステリシス特性である。

図18は、強誘電体PZTに各種触媒化合物を混合して作製した強誘電体キャパシタのヒステリシス特性である。

図19は、本発明による $\text{CaBi}_4\text{Ti}_3\text{Si}_{0.5}\text{Ge}_{0.5}\text{O}_{15}$ 薄膜の強誘電特性を示す図である。

図20は、本発明による $\text{Sr}_2(\text{Ta}_{0.5}, \text{Nb}_{0.25}, \text{Si}_{0.125}, \text{Ge}_{0.125})_2\text{O}_7$ 薄膜の強誘電特性を示す図である。

図21は、本発明による $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_3\text{O}_x + \text{BSO} + \text{BGO}$ 超伝導薄膜のXRDパターンである。

図22は、本発明の強誘電体薄膜形成に使用したMOCVD装置図である。

図23は、本発明によるTSO-BGO-BST薄膜のXRDパターンである。

図24は、本発明によるTSO-BGO-BST薄膜のTEM断面像である。

図25は、本発明によるTSO-BGO-BST薄膜の比誘電率と周波数の関係を示す図である。

図26は、本発明によるTSO-BGO-BST薄膜の印加電圧と蓄積電荷量の関係を示す図である。

図27は、本発明によるTSO-BGO-BST薄膜のリーク電流特性を示す図である。

図28は、本発明による強誘電体薄膜形成に使用した超臨界キャリアガスを用いたLSMCD装置図である。

図29は、超臨界キャリアガスを用いたLSMCD装置を用いて作製した本発明によるTSO-BGO-BST薄膜の加圧アニール前後の比誘電率と周波数の関係を示す図である。

図30は、本発明による強誘電体薄膜形成に使用した高周波マグネトロンスパッタ装置図である。

図31は、本発明によるBSO-BGO-SBTターゲットの断面図である。

図32は、高周波マグネトロンスパッタ装置を用いて作製したBSO-BGO-SBT薄膜のXRDパターンである。

図33は、高周波マグネトロンスパッタ装置を用いて作製したBSO-BGO-SBT薄膜のTEM断面像である。

図34は、高周波マグネトロンスパッタ装置を用いて作製したBSO-BGO-SBT薄膜のヒステリシス特性である。

図35は、固相法を用いて作製したBSO-BIT薄膜のXRDパターンである。

図36は、固相法を用いて作製したBSO-BIT薄膜のヒステリシス特性である。

図37は、強誘電体メモリ装置を模式的に示す断面図である。

図38は、LSMCD法により原材料体を基体の上に形成するための装置を模式的に示す断面図である。

図39A～図39Cは、第1の多層セラミックス膜の製造工程を模式的に示す概念図である。

図40A～図40Cは、第2の多層セラミックス膜の製造工程を模式的に示す概念図である。

10

20

30

40

50

図 4 2 A および図 4 2 B は、第 4 の多層セラミックス膜の製造工程を模式的に示す概念図である。

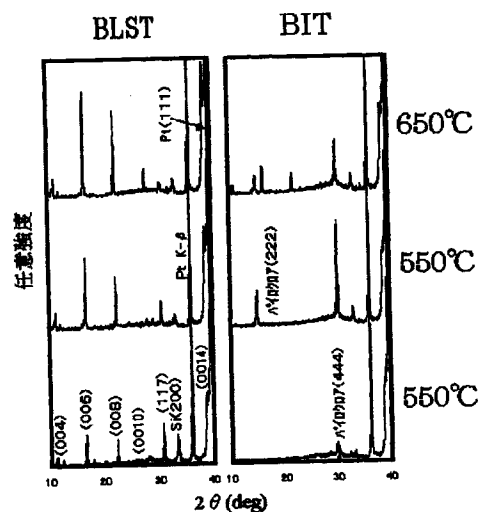
図 4 4 は本発明による酸化物強誘電体 B L S T 及び従来強誘電体 B I T キャパシタにおいて、下部 P t 電極粒界及び S i 基板中の E D X による組成分析結果を示す図である。

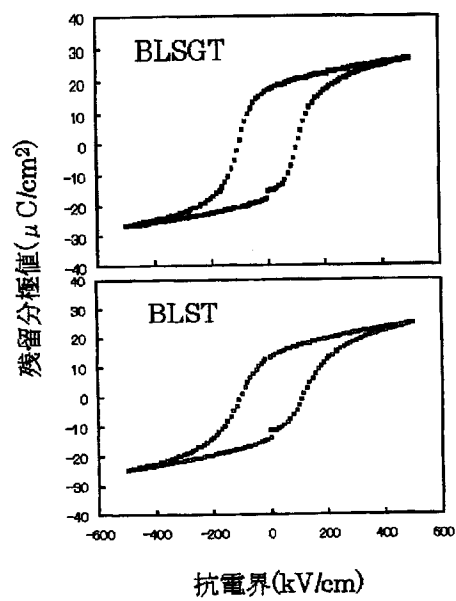
図 4 6 は本発明による酸化物強誘電体薄膜のうち、Ge/Si が 0.1, 5, 10, 15 の際の耐還元性を示す図である。

図 48 は本発明による酸化物強誘電体薄膜のうち、 $\text{Sn}/\text{Si}$  が 3, 6, 9 の際の耐還元性を示す図である。

図 50 は本発明による Si 及び Ge を含む強誘電体 B I T の X R D パターンである。 20

【図 2】  
FIG. 2



【図 3】  
FIG. 3

【図 4】

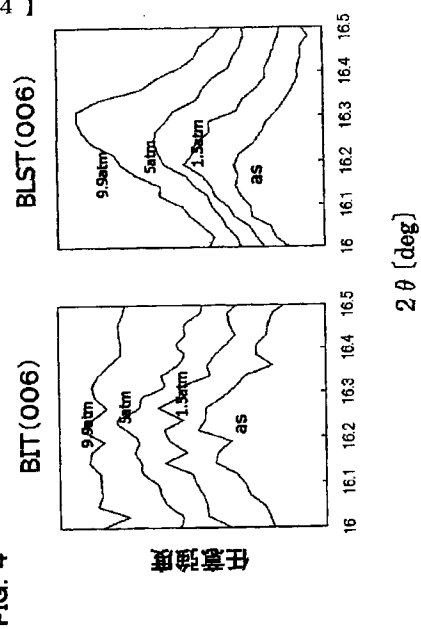


FIG. 4

【図 5】

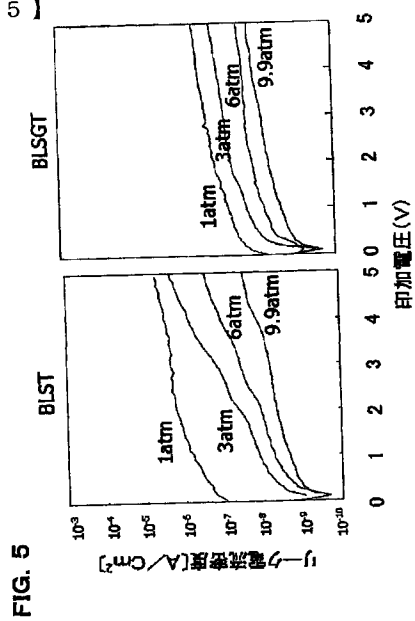
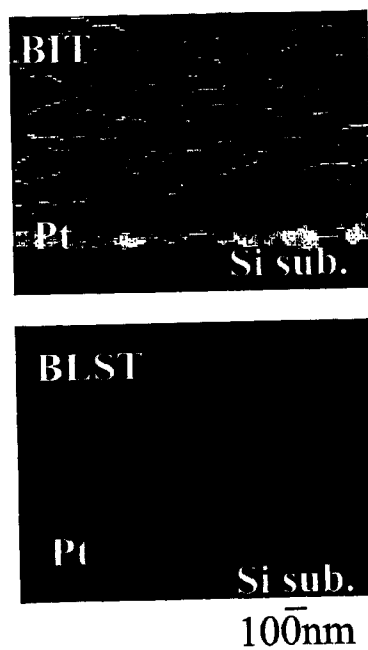
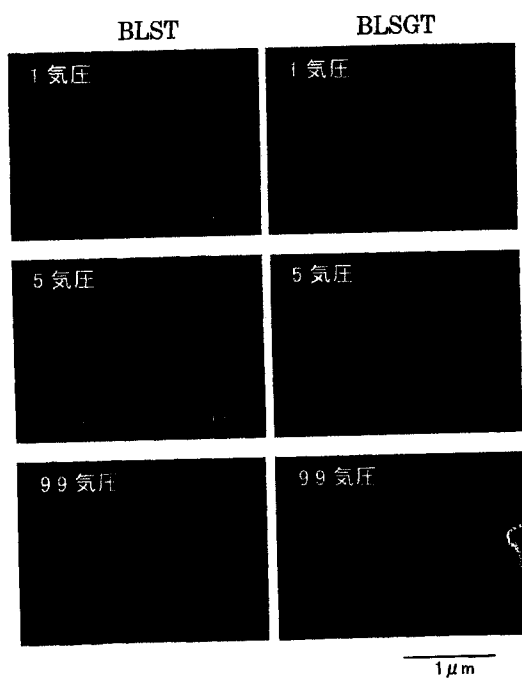
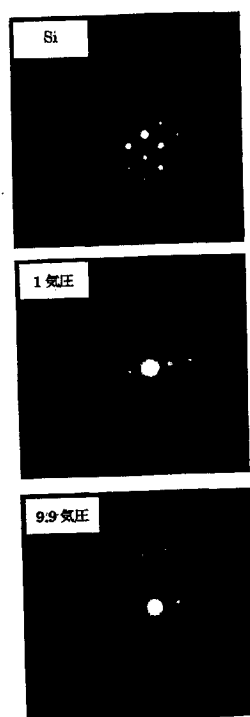


FIG. 5

【図 6】  
FIG. 6



【図 7】  
FIG. 7【図 8】  
FIG. 8

【図 9】

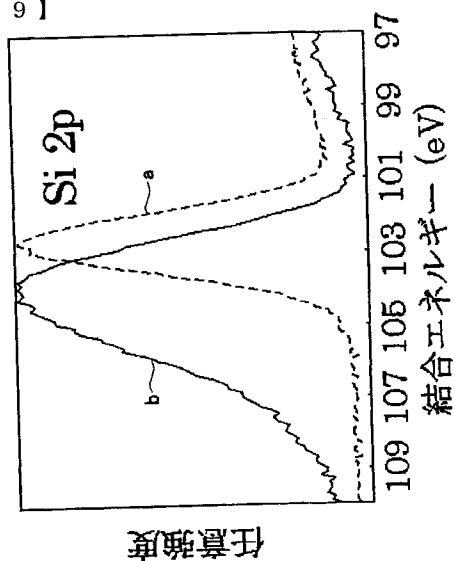


FIG. 9

【図 10】

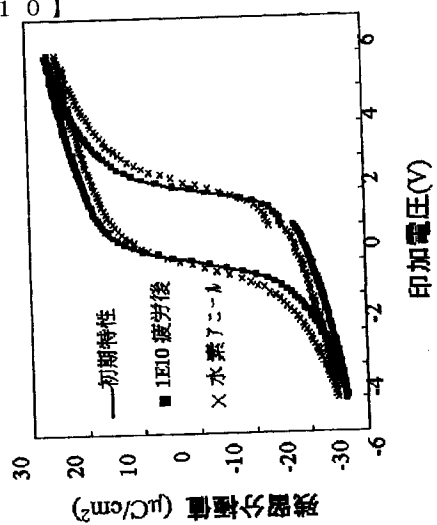


FIG. 10

【図 1 1】

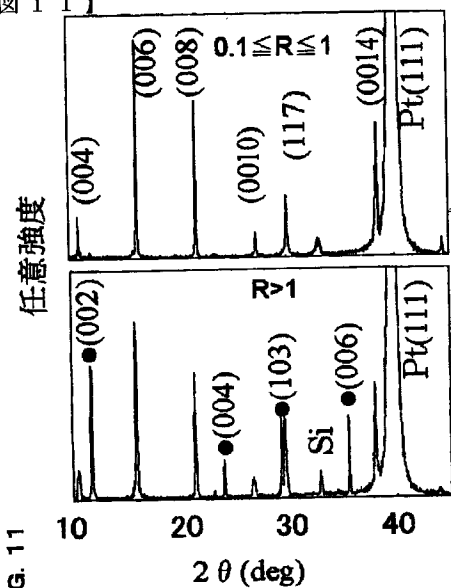


FIG. 11

【図 1 2】

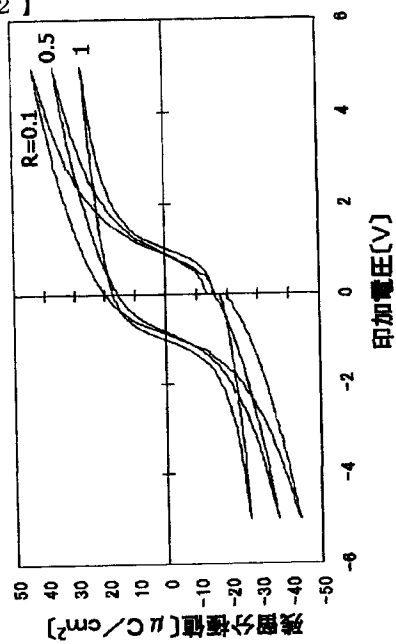


FIG. 12

【図 1 3】

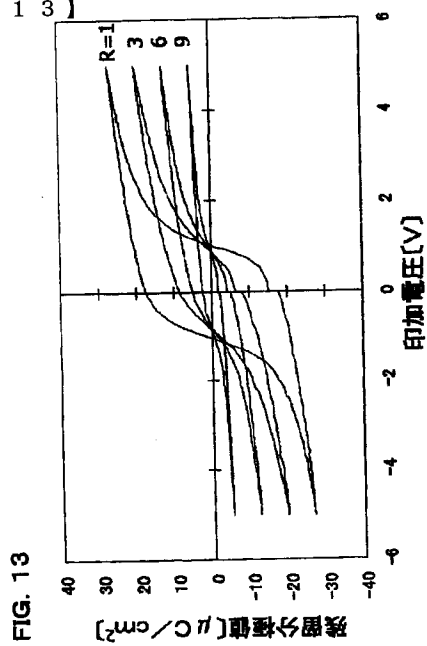
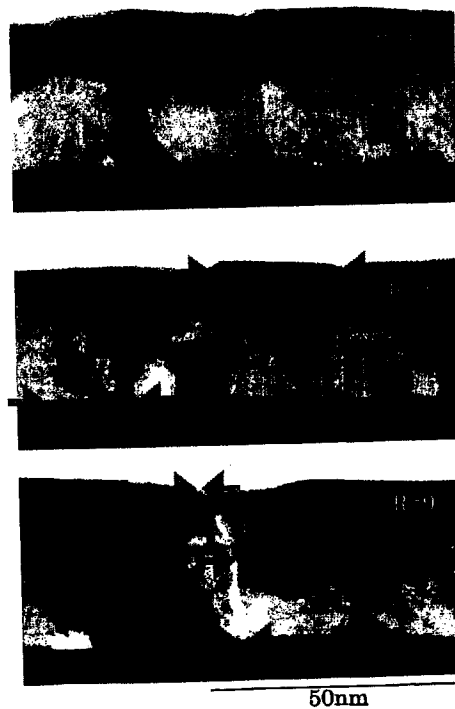
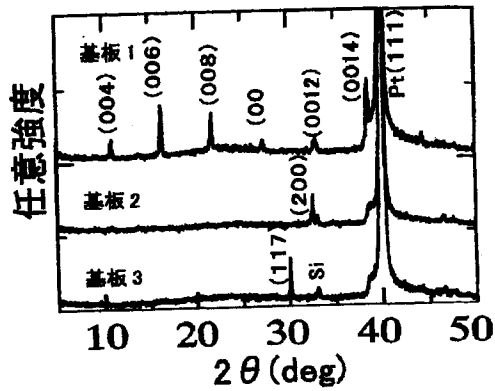
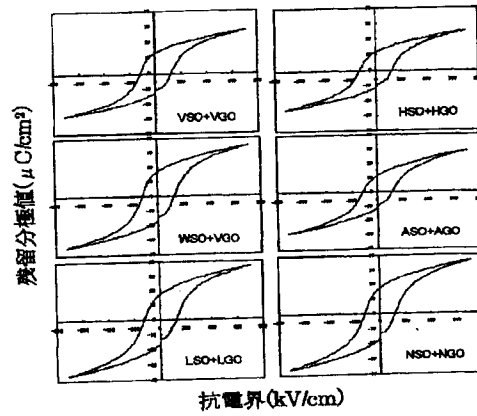
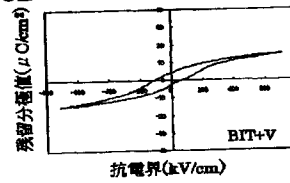
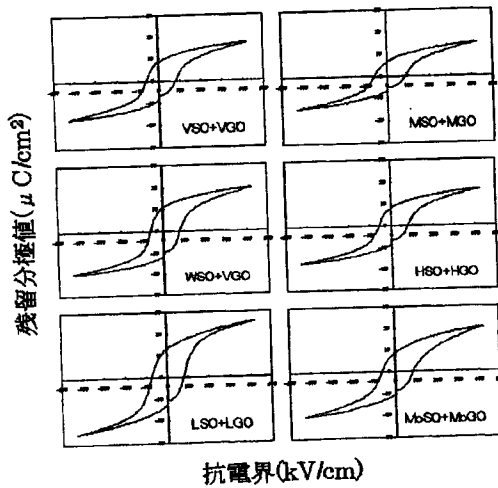
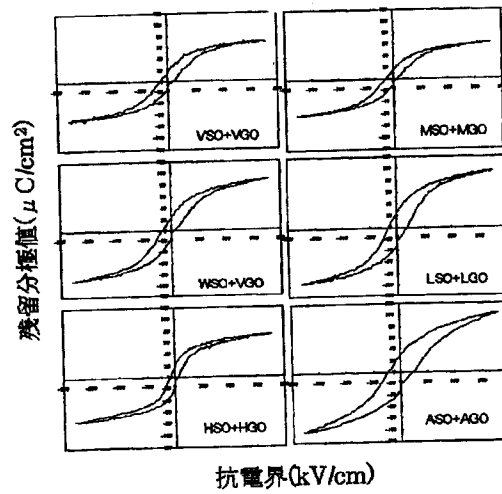
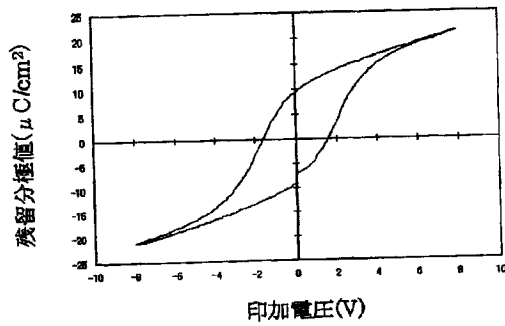
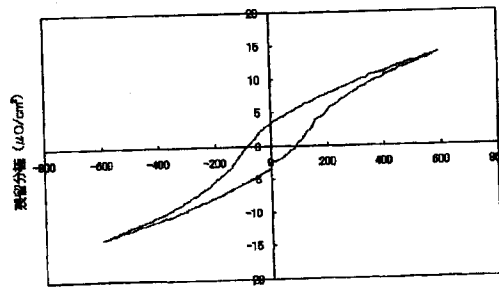
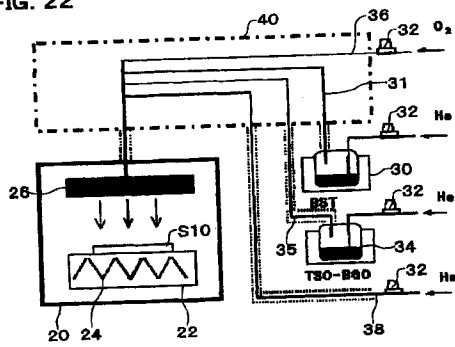
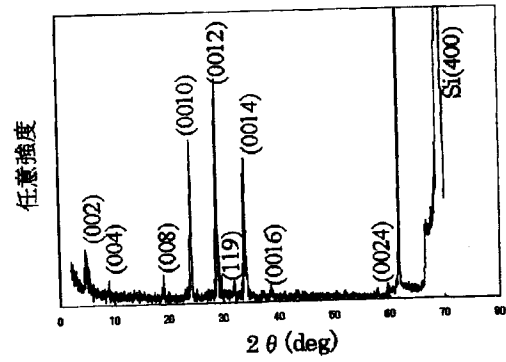
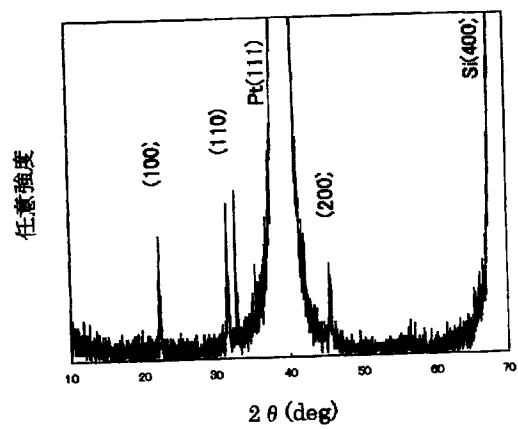
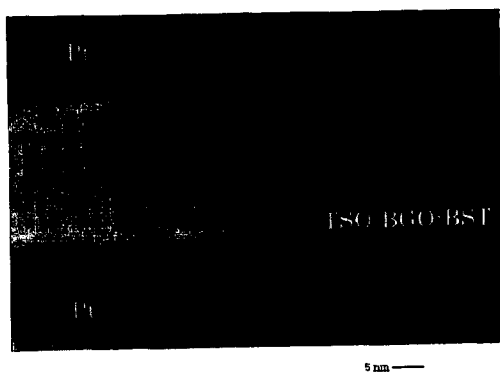
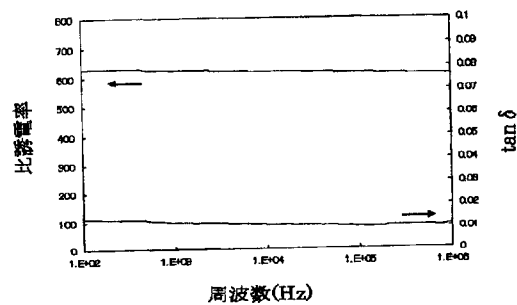
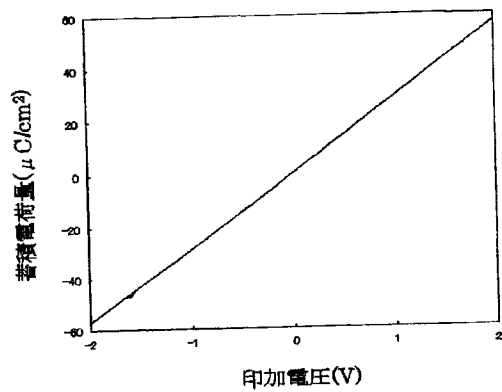
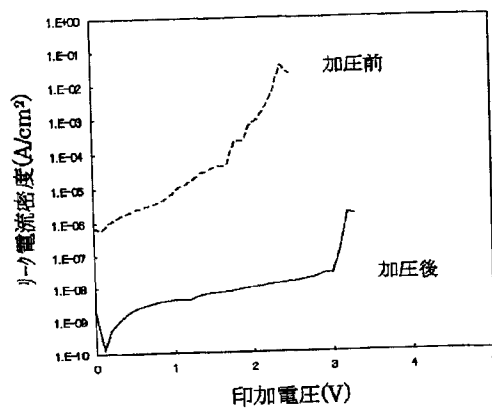


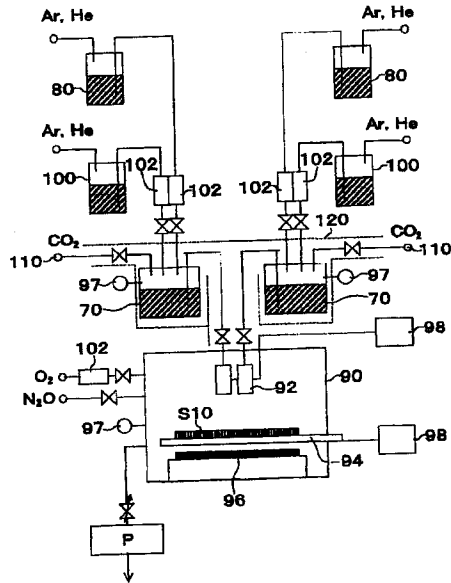
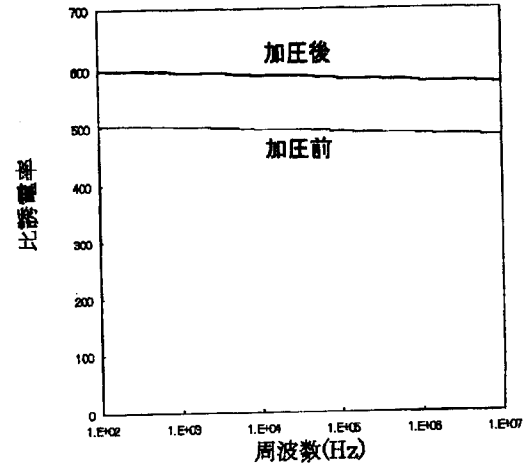
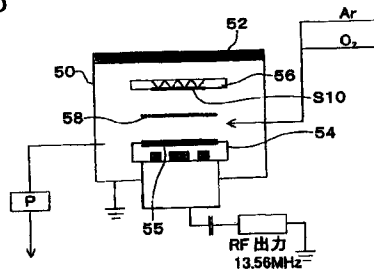
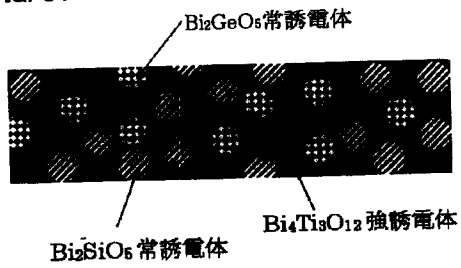
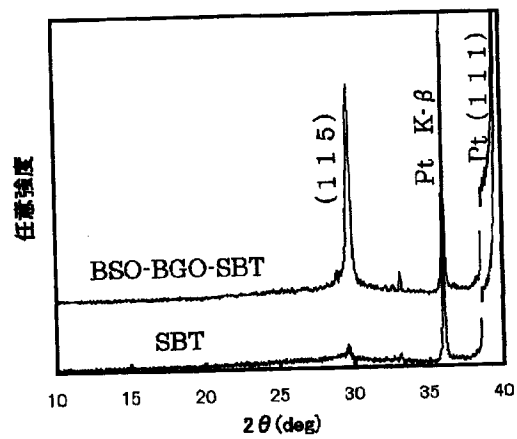
FIG. 13

【図 1 4】  
FIG. 14

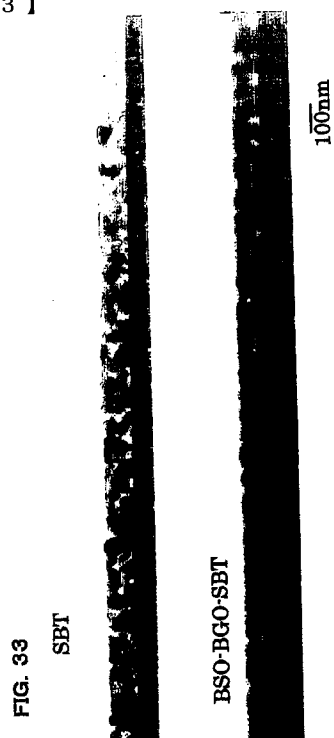
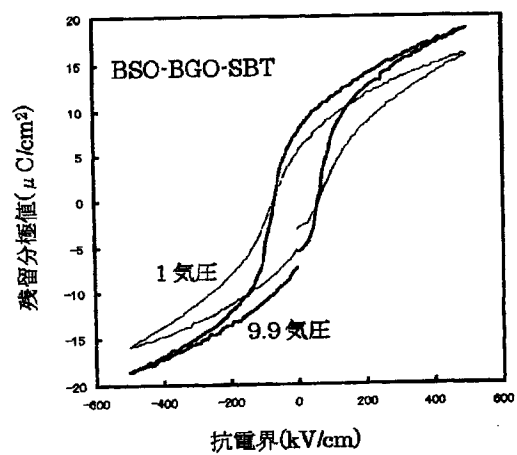
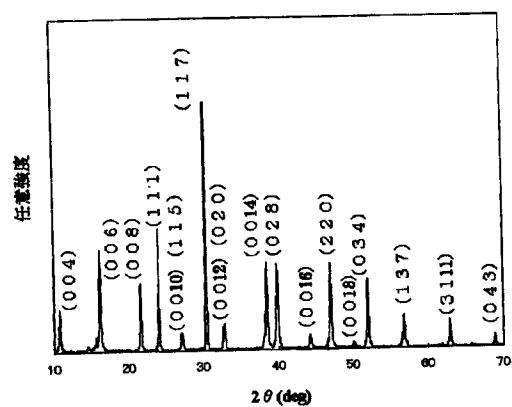
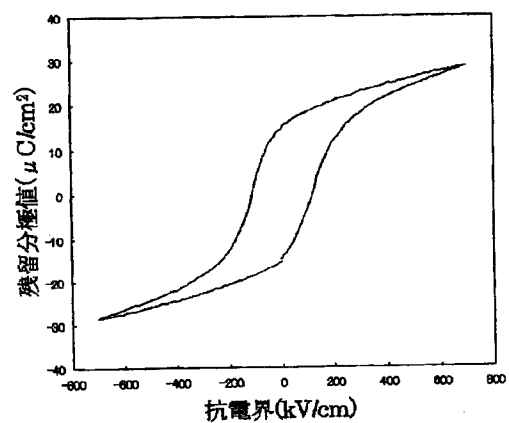
【図 15】  
FIG. 15【図 16 A】  
FIG. 16A【図 16 B】  
FIG. 16B【図 17】  
FIG. 17【図 18】  
FIG. 18

【図 19】  
FIG. 19【図 20】  
FIG. 20【図 22】  
FIG. 22【図 21】  
FIG. 21【図 23】  
FIG. 23

【図 24】  
FIG. 24【図 25】  
FIG. 25【図 26】  
FIG. 26【図 27】  
FIG. 27

【図 28】  
FIG. 28【図 29】  
FIG. 29【図 30】  
FIG. 30【図 31】  
FIG. 31【図 32】  
FIG. 32

【図 3 3】

【図 3 4】  
FIG. 34【図 3 5】  
FIG. 35【図 3 6】  
FIG. 36

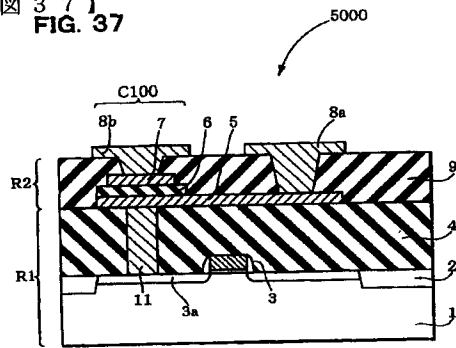
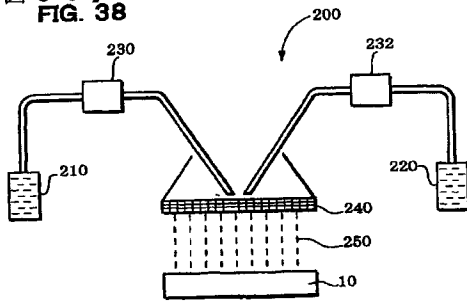
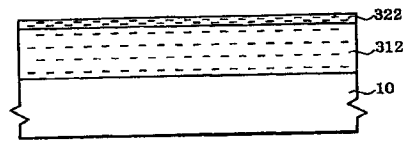
【図 37】  
FIG. 37【図 38】  
FIG. 38【図 39A】  
FIG. 39A

FIG. 39B

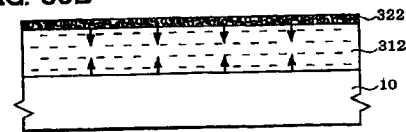


FIG. 39C

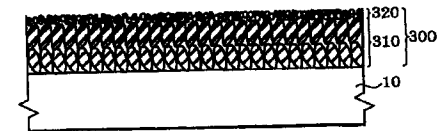
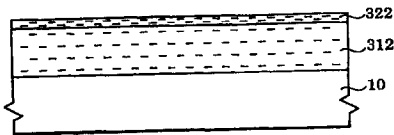
【図 39B】  
FIG. 39A

FIG. 39B

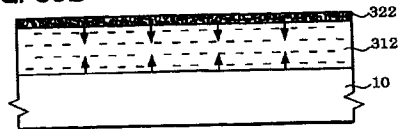


FIG. 39C

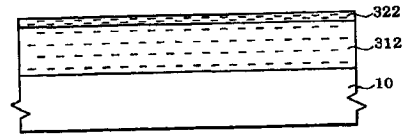
【図 39C】  
FIG. 39A

FIG. 39B

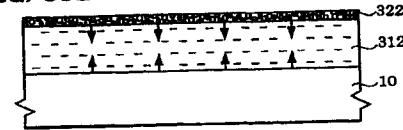
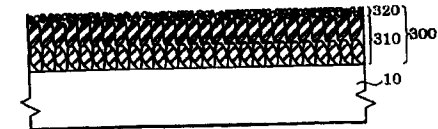


FIG. 39C





【図 40 A】  
FIG. 40A

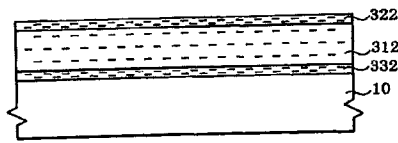


FIG. 40B

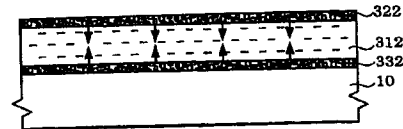
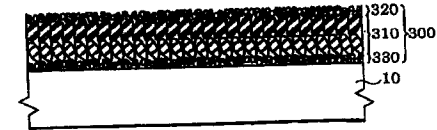


FIG. 40C



【図 40 B】  
FIG. 40A

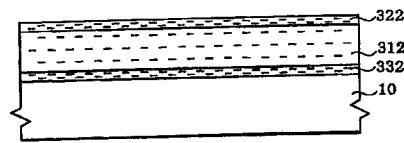


FIG. 40B

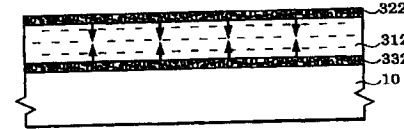


FIG. 40C



【図 40 C】  
FIG. 40A

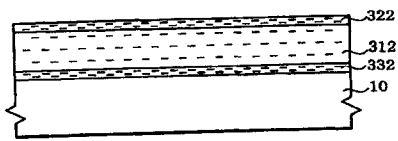


FIG. 40B

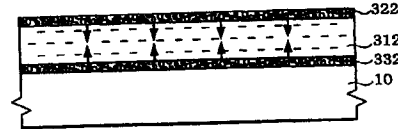
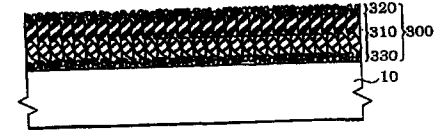


FIG. 40C



【図 41 A】  
FIG. 41A

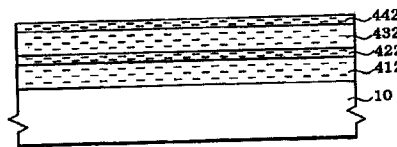


FIG. 41B

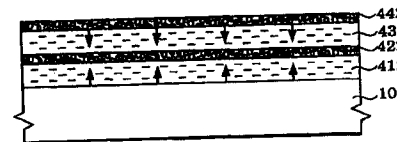
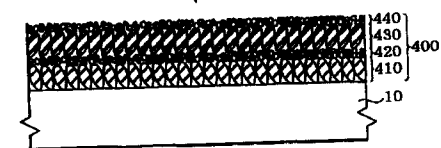


FIG. 41C



【図 41 B】  
FIG. 41A

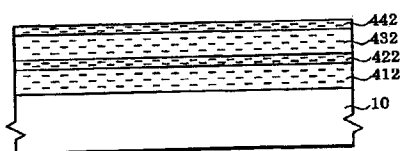


FIG. 41B

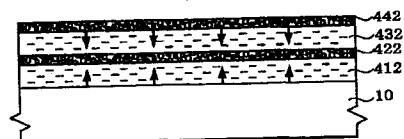
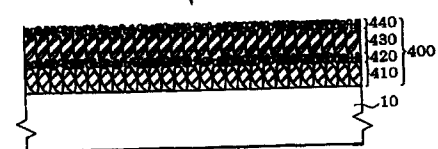


FIG. 41C



【図 41 C】  
FIG. 41A

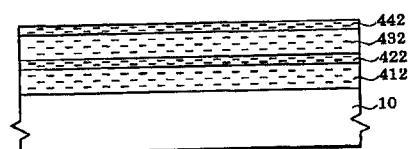


FIG. 41B

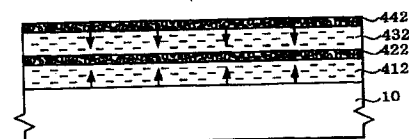
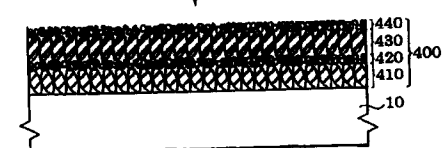


FIG. 41C



【図 42 A】  
FIG. 42A

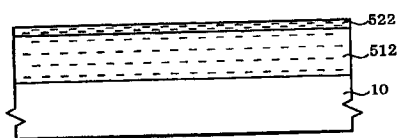
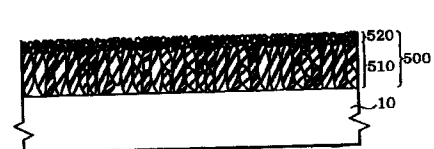


FIG. 42B



【図 42 B】  
FIG. 42A

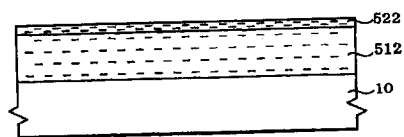
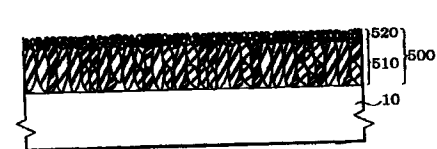
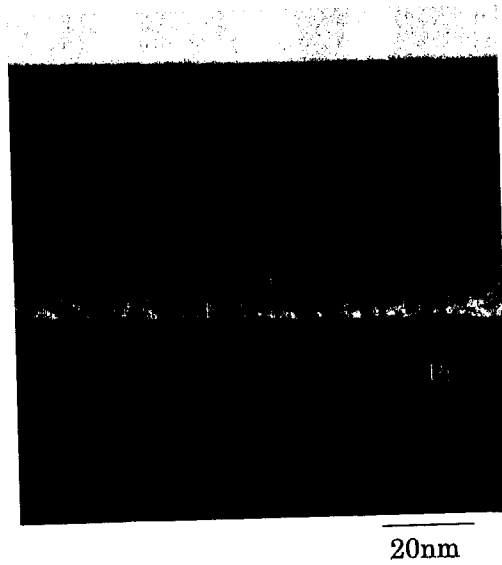


FIG. 42B



【図 4 3】  
FIG. 43

【図 4 4】

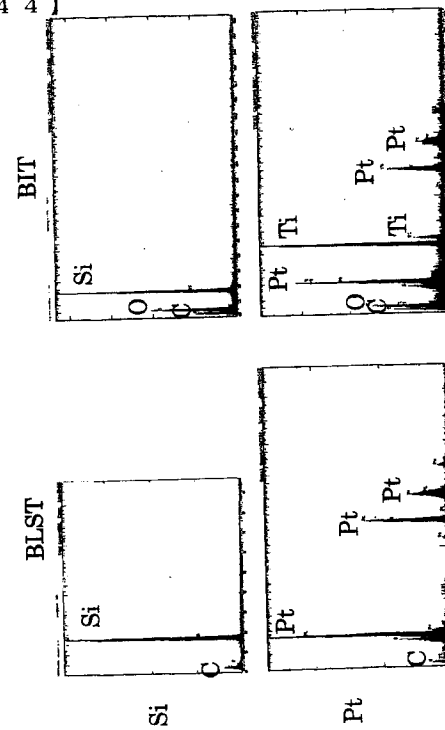


FIG. 44

【図 4 5】

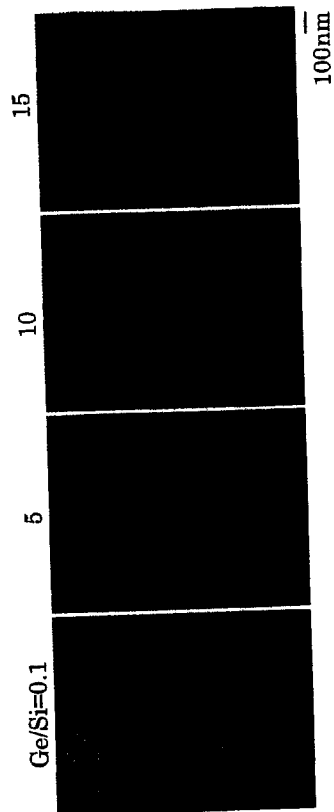
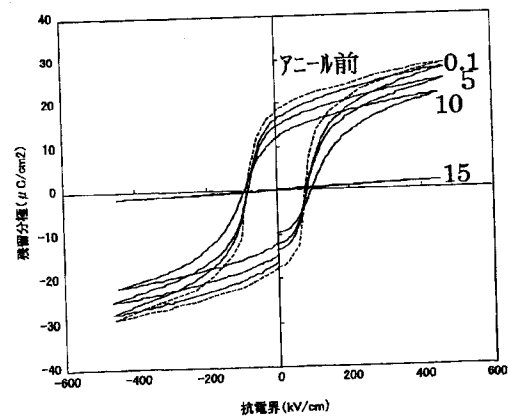


FIG. 45

【図 4 6】  
FIG. 46

【図 47】

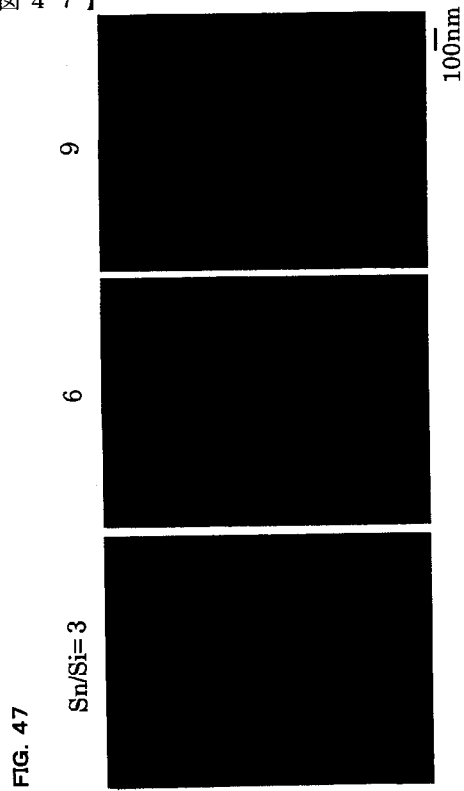
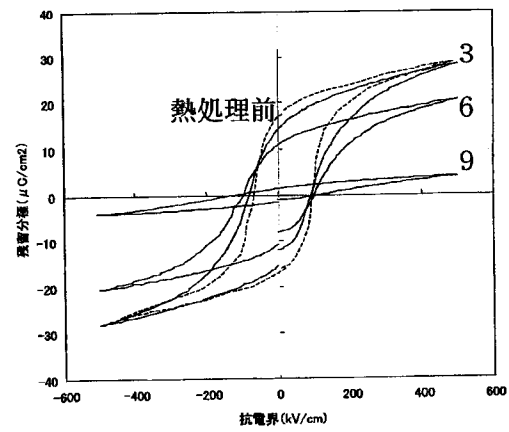
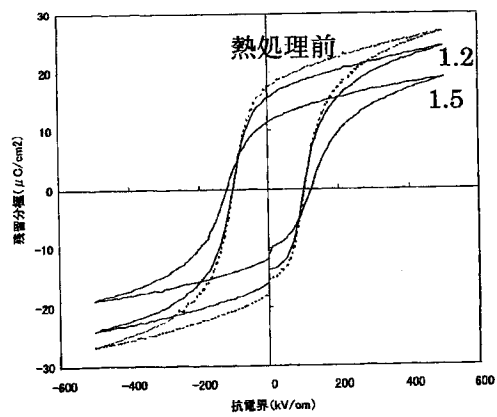
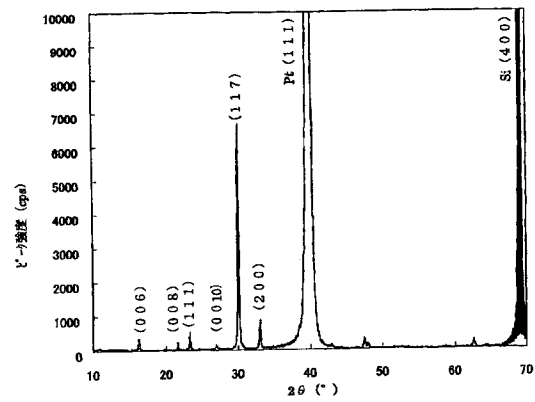


FIG. 47

【図 48】  
FIG. 48【図 49】  
FIG. 49【図 50】  
FIG. 50

## 【国際調査報告】

INTERNATIONAL SEARCH REPORT		International application No. PCT/JP02/05902
<b>A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER</b> Int.Cl. <sup>7</sup> C01B33/00, H01L27/10, H01B3/12, H01B19/00 According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC		
<b>B. FIELDS SEARCHED</b> Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols) Int.Cl. <sup>7</sup> C01B33/00, C04B35/00 Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched Jitsuyo Shinan Kobo 1926-1996 Toroku Jitsuyo Shinan Kobo 1994-2002 Kokai Jitsuyo Shinan Kobo 1971-2002 Jitsuyo Shinan Toroku Kobo 1996-2002 Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used) Caplus		
<b>C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT</b>		
Category*	Classification of documents, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevance to claim No.
X A	JP 2000-239061 A (Sumitomo Metal Industries, Ltd.), 05 September, 2000 (05.09.00), Claims; Par. Nos. [0021], [0029] (Family: none)	1, 4, 5, 8, 9, 40 2, 3, 6, 7, 10-39, 41-46
X A	JP 03-40962 A (Japan Metals & Chemicals Co., Ltd.), 21 February, 1991 (21.02.91), Full text (Family: none)	2, 6, 40 1, 3-5, 7-39, 41-46
X A	EP 270099 A2 (TAIYO YUDEN KABUSHIKI KAISHA), 08 June, 1988 (08.06.88), Whole Document + JP 63-141205 A Full text + KR 9209169 B	2, 6, 40 1, 3-5, 7-39, 41-46
<input checked="" type="checkbox"/> Further documents are listed in the continuation of Box C. <input type="checkbox"/> See patent family search.		
* Special categories of cited documents: "A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance "E" earlier document but published on or after the international filing date "L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another claim or other special reasons (as specified) "O" document relating to an oral disclosure, use, exhibition or other means "P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed "T" later document published after the international filing date or priority date but not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention "X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone "Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combinations being obvious to a person skilled in the art "Z" document member of the same patent family		
Date of the actual completion of the international search 20 August, 2002 (20.08.02)		Date of mailing of the international search report 03 September, 2002 (03.09.02)
Name and mailing address of the ISA/ Japanese Patent Office		Authorized officer
Facsimile No.		Telephone No.

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.  
PCT/JP02/05902

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	JP 01-102805 A (Murata Mfg. Co., Ltd.), 20 April, 1989 (20.04.89), Full text (Family: none)	1-46
A	JP 06-191941 A (Sumitomo Metal Industries, Ltd.), 12 July, 1994 (12.07.94), Full text (Family: none)	1-46
A	US 5973351 A (INTERNATIONAL BUSINESS MACHINES CORP.), 26 October, 1999 (26.10.99), Whole document & JP 10-247722 A Full text	1-46

Form PCT/ISA/210 (continuation of second sheet) (July 1998)

国際調査報告		国際出願番号 PCT/JPO2/05902
A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))		
Int. Cl. C01B33/00, H01L27/10, H01B3/12, H01B19/00		
B. 調査を行った分野		
調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC))		
Int. Cl. C01B33/00, C04B35/00		
最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの		
日本国実用新案公報 1996-1996年 日本国特許公報 1971-2002年 日本国実用新案公報 1994-2002年 日本国実用新案公報 1996-2002年		
国際調査で利用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)		
CAplus		
C. 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所を示す	関連する 請求の範囲の番号
X A	JP 2000-239061 A (住友金属工業株式会社) 2000.09.05, 特許請求の 範囲、【0021】、【0029】参照 (ファミリーなし)	1, 4, 5, 8, 9, 40 2, 3, 6, 7, 10-39, 41-46
X A	JP 03-40962 A (日本重化学工業株式会社) 1991.02.21, 全文参照 (ファミリーなし)	2, 6, 40 1, 3-5, 7-39, 41-46
<input checked="" type="checkbox"/> C欄の続きにも文献が列挙されている。 <input type="checkbox"/> パテントファミリーに関する別紙を参照。		
* 引用文献のカテゴリー 「A」 特に関連のある文献ではなく、一般的技术水準を示すもの 「E」 国際出願日以前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの 「I」 優先権主張に拠る発明の発明又は他の文献の発行日若しくは他の特許の理由を確立するために引用する文献 (理由を付す) 「O」 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献 「P」 国際出願日以前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願		
国際調査を完了した日		国際調査報告の発注日
20.08.02		03.09.02
国際調査機関の名称及び住所		特許庁審査官 (補正のある職員)
日本国特許庁 (ISA/JIP) 郵便番号 100-8915 東京都千代田区雁が岡三丁目4番3号		増田 隆子
		4G 5830
		電話番号 03-3581-1101 内線 3416

国際調査報告		国際出願番号 PCT/JP02/05902
C (続き) 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一頁の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
X	EP 270099 A2 (TAIYO YUDEN KABUSHIKI KAISHA) 1988.06.08, whole	2, 6, 40
A	document & JP 63-141205 A, 全文参照 & KR 9209169 B	1, 3-5, 7-39, 41-46
A	JP 01-102806 A (株式会社村田製作所) 1989.04.20, 全文参照 (ファミリーなし)	1-46
A	JP 06-191941 A (住友金属工業株式会社) 1994.07.12, 全文参照 (ファミリーなし)	1-46
A	US 5973351 A (INTERNATIONAL BUSINESS MACHINES CORPORATION) 1999.10.26, whole document & JP 10-247722 A, 全文参照	1-46



---

フロントページの続き

(51) Int. Cl.<sup>7</sup>

F I

H 0 1 G 4/33

H 0 1 B 3/12 3 3 6

H 0 1 G 4/06 1 0 2

(72) 発明者 古山 晃一

埼玉県東松山市下野本 1 4 1 4 番地 株式会社豊島製作所内

(72) 発明者 田崎 雄三

埼玉県東松山市下野本 1 4 1 4 番地 株式会社豊島製作所内

(注) この公表は、国際事務局 (W I P O) により国際公開された公報を基に作成したものである。なおこの公表に係る日本語特許出願 (日本語実用新案登録出願) の国際公開の効果は、特許法第 1 8 4 条の 1 0 第 1 項 (実用新案法第 4 8 条の 1 3 第 2 項) により生ずるものであり、本掲載とは関係ありません。